

N° D'ORDRE :

40

# THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

**A. DANGOUMAU**

INGÉNIEUR E. N. A.

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

INGÉNIEUR-DOCTEUR

LAURÉAT (MÉDAILLE D'OR) DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE BORDEAUX

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHE SUR L'INSAPONIFIABLE DE L'HUILE DE FROMENT.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ : GÉOLOGIE DE LA CHALOSSE.

Soutenue le 8 juin 1935 devant la Commission d'examen.

## JURY :

|                  |                         |
|------------------|-------------------------|
| Président.....   | MM. DAGUIN, professeur. |
| Examineurs ..... | { GENEVOIS, professeur. |
|                  | { TRUCHET, professeur.  |

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET, DELMAS, SUCCESSEUR

6, Place Saint-Christoly

1935



N° D'ORDRE :

40

# THÈSES

PRÉSENTÉES A LA

FACULTÉ DES SCIENCES DE BORDEAUX

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES NATURELLES

PAR

**A. DANGOUMAU**

INGÉNIEUR E. N. A.

LICENCIÉ ÈS SCIENCES

INGÉNIEUR-DOCTEUR

LAURÉAT (MÉDAILLE D'OR) DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES DE BORDEAUX

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — RECHERCHE SUR L'INSAPONIFIABLE DE L'HUILE DE FROMENT.

**2<sup>e</sup> THÈSE.** — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ : GÉOLOGIE DE LA CHALOSSE.

Soutenue le 8 juin 1935 devant la Commission d'examen.

---

## JURY :

*Président*..... MM. DAGUIN, professeur.

*Examineurs* ..... { GENEVOIS, professeur.  
TRUCHET, professeur.

---

BORDEAUX

IMPRIMERIE-LIBRAIRIE DE L'UNIVERSITÉ

Y. CADORET, DELMAS, SUCCESSEUR

6, Place Saint-Christoly

1935

# UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

## FACULTÉ DES SCIENCES

MM.

|                                  |                     |                                             |
|----------------------------------|---------------------|---------------------------------------------|
| <i>Doyen.....</i>                | <b>CHAINE .....</b> | Anatomie comparée et Embryogénie.           |
| <i>Doyens honoraires...</i>      | <b>PADÉ.....</b>    | Recteur honoraire de l'Académie d'Aix.      |
|                                  | <b>PICART.....</b>  | Astronomie.                                 |
|                                  | <b>DUPONT.....</b>  | Prof. à la Faculté des Sciences de Paris.   |
| <i>Professeurs honoraires...</i> | <b>BÉNARD.</b>      |                                             |
|                                  | <b>VIGOUROUX.</b>   |                                             |
|                                  | <b>SAUVAGEAU.</b>   |                                             |
|                                  | <b>BOUNHIOL.</b>    |                                             |
|                                  | <b>DEVAUX.</b>      |                                             |
|                                  | <b>RICHARD.</b>     |                                             |
|                                  | <b>DUPONT.</b>      |                                             |
|                                  | <b>PICART.....</b>  | Astronomie.                                 |
|                                  | <b>GUINCHANT.</b>   | Physique générale.                          |
|                                  | <b>CHAINE. ....</b> | Anatomie comparée et Embryogénie.           |
| <i>Professeurs...</i>            | <b>TROUSSET...</b>  | Mécanique rationnelle.                      |
|                                  | <b>MERCIER....</b>  | Physique expérimentale.                     |
|                                  | <b>DAGUIN.....</b>  | Géologie et Minéralogie.                    |
|                                  | <b>DAURE. ....</b>  | Physique.                                   |
|                                  | <b>FEYTAUD....</b>  | Zoologie et Physiologie animale.            |
|                                  | <b>DANGEARD ..</b>  | Botanique.                                  |
|                                  | <b>GENEVOIS ...</b> | Physiologie végétale et chimie biologique.  |
|                                  | <b>MILLOUX....</b>  | Calcul infinitésimal et Analyse supérieure. |
|                                  | <b>TRUCHET....</b>  | Chimie organique.                           |
|                                  | <b>N .. ....</b>    | Chimie minérale et Chimie physique.         |
| <i>Chargé de cours.</i>          | <b>QUÉLET.</b>      |                                             |
| <i>Maître de conf. honore.</i>   | <b>MANVILLE.</b>    |                                             |
| <i>Maîtres de conférences...</i> | <b>AVEL.....</b>    | Zoologie.                                   |
|                                  | <b>BRUS.....</b>    | Chimie.                                     |
|                                  | <b>CHOUARD...</b>   | Botanique.                                  |
| <i>Maître de conf. adjoint</i>   | <b>ARRIVAUT.</b>    |                                             |
| <i>Secrétaire...</i>             | <b>ARTIGUELONG.</b> |                                             |



A MES PARENTS

A MA FEMME



A MES MAITRES,

A MES AMIS

DE LA FACULTE DES SCIENCES



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41548621\\_0085](https://archive.org/details/IA41548621_0085)

# **PREMIÈRE THÈSE**

---

**Recherches sur l'insaponifiable de l'huile  
de froment.**

compilation de données fragmentaires, souvent obtenues dans l'étude d'un autre objet, ne peut former un tout cohérent et indiscutable.

Le présent travail tentera d'apporter quelques précisions sur le rôle physiologique des matières grasses du froment; en particulier seront étudiées les vitamines liposolubles A et D, présentes dans les parties insaponifiables de ces graisses.

Pour bien marquer l'état de la question, il n'est pas inutile de rappeler sommairement quelques notions classiques, mais souvent méconnues, dans l'appréciation de la valeur alimentaire du pain.

D'après Aimé Girard et Fleurent<sup>(1)</sup>, le grain de blé comprend :

|                  |         |
|------------------|---------|
| Enveloppes ..... | 15,56 % |
| Germe .....      | 1,43 %  |
| Amande .....     | 83,01 % |

DU TAUX D'EXTRACTION DES FARINES. — La mouture moderne élimine de la farine panifiable les enveloppes et le germe. Elle tend, d'ailleurs en parfait accord avec le goût du public, à obtenir des farines aussi blanches que possible dans les limites d'un rendement économique. Elle y parvient, en abaissant le taux d'extraction. Cette pratique assure, outre la blancheur du produit, un second avantage primordial, dans un pays où la concentration industrielle a fait du stockage et de la vente à long terme une nécessité inéluctable. C'est la bonne conservation de la marchandise.

En effet, l'abaissement du taux d'extraction purifie les farines d'une partie des enveloppes qui, broyée par le jeu des cylindres, est passée sous forme de fines piqures dans la farine.

La perfection de la mouture moderne est telle qu'il n'y a aucune difficulté à éliminer ces piqures. Leur rejet paraît nécessaire, car elles proviennent en partie de l'assise pro-

---

(1) Aimé GIRARD et FLEURENT, *Bull. Minist. agric.*, 1899, n° 6.

téique du grain et sont chargées, entre autres éléments, de matières grasses et d'une diastase hydrolysante (lipase), qui fixe l'eau sur les esters gras, libérant ainsi les acides gras constitutifs. « Et il arrive un moment où, au cours du vieillissement, le gluten ne peut plus s'extraire, cette situation semblant dériver du taux même de ladite acidité. » (2).

Par ailleurs, nous avons montré (3) que, sans attendre les phénomènes du vieillissement, la présence des graisses était nuisible et faisait sentir son action en boulangerie. Leur présence diminue l'hydratation de la farine et abaisse la ténacité de la pâte. Celle-ci présente ainsi moins de qualités plastiques au cours de la fermentation. Elle ne peut plus supporter les fermentations longues qui font le pain de qualité. Enfin les graisses altèrent la couleur du pain et agissent défavorablement sur son volume.

De plus, les piqures entraînent l'incorporation à la farine d'autres diastases. Elles ont été groupées en bloc sous le nom de *céréaline* par Mégès-Mouriès (1853-1880), mais on y distingue depuis : la *diastase* de Payen et Perroz, qui liquéfie et saccharifie l'amidon; une *protéase* qui solubilise le gluten et le transforme en peptone; la *glutenase* de G. Bertrand, qui, agissant sur les matières azotées des piqures, donne de la tyrosine, une *oxydase*, la *tyrosinase*, mise en évidence par G. Bertrand et Lindet, qui fixe l'oxygène de l'air sur la tyrosine en donnant des composés polyphénoliques noirs.

Ces diastases agissent au cours de la panification, provoquent le noircissement du pain (tyrosinase), la dissolution partielle du gluten (protéase), la saccharification exagérée de l'amidon (amylase), conduisant ainsi à l'obtention d'un pain bis, lourd et compact qui est, ainsi que le démontre Fleurent (4), déjà très aqueux, et dès lors s'imprègne péniblement des liquides sécrétés par l'organisme au cours de la digestion.

---

(2) E. FLEURENT, *C. R. Agr. France*, 1933, 19, (22), 775.

(3) A. DANGOUMAU, *Contribution à l'étude des matières grasses des farines de froment*, thèse ingénieur-docteur, Bordeaux, 1933.

(4) E. FLEURENT, *Le pain de froment*, p. 116-119, Gauthier-Villars, Paris, 1944.

Tout ce que nous venons de dire au sujet des piquûres pourrait, à plus forte raison, être répété pour le germe, qui est en quelque sorte bourré de graisses et de diastases. Ces inconvénients montrent à l'évidence que le minotier et le boulanger accorderont leur faveur aux farines blanches.

\*  
\* \*

C'est alors qu'intervient l'hygiéniste. Sachant que la richesse en éléments nutritifs va en croissant du centre du grain vers la périphérie (sauf l'amidon, qui suit une marche inverse), on réclame des farines comprenant non plus l'intégralité du grain, mais l'intégralité de l'amande, les farines à faible taux d'extraction n'étant plus regardées que comme amidon pur. Certains même demandent du pain dit « complet », c'est-à-dire comprenant la totalité du grain. Ils aimeraient récupérer à la fois des quantités appréciables de gluten, de matières minérales, de vitamines.

\*  
\* \*

Il convient d'examiner jusqu'à quel point ces réclamations sont fondées.

## I. — *Valeur nutritive des protéines du froment.*

### Le gluten facteur énergétique.

En ce qui concerne les qualités nutritives du gluten, Fleurent<sup>(5)</sup> a publié une étude qui apportait à cette question un fondement des plus solides.

Voici quelques conclusions de ce savant :

Les farines ont sensiblement la même valeur énergétique lorsqu'on les ramène au même degré d'hydratation. Cela s'ex-

---

(5) E. FLEURENT, *Le pain de froment*, p. 192, Gauthier-Villars, Paris, 1914.

plique facilement. Dans l'albumen, la somme des matières azotées et hydrocarbonées est un chiffre constant. En d'autres termes, lorsque, dans le blé, la proportion de matière azotée diminue, la matière hydrocarbonée augmente à très peu près d'autant.

Le coefficient énergétique de la substance azotée : 3,68, est, en effet, voisin du coefficient 3,88 de la substance hydrocarbonée. On conçoit facilement que, quelle que soit la farine à laquelle on s'adresse, le pouvoir énergétique se traduira par un chiffre presque constant.

Ce raisonnement est valable pour les farines. Il doit être modifié pour les pains obtenus, car l'hydratation augmente alors avec la proportion des matières azotées, du gluten en particulier.

« Dans l'utilisation pratique du pain, si l'on veut gagner de la matière azotée, il faut se résoudre à perdre une quantité de calories correspondante, c'est-à-dire consentir une diminution de la valeur énergétique du produit. »

### **Le gluten et le métabolisme azoté total.**

Ces résultats, fondés sur la théorie énergétique des aliments, peuvent être discutés. Il est certain que les matières protéiques tiennent dans la ration et dans l'apport énergétique une partie de la place que les substances ternaires devraient occuper à elles seules.

Cette considération conduit Terroine<sup>(6)</sup> à envisager le métabolisme azoté comme contribuant uniquement à la satisfaction de besoins spécifiques. Dans l'étude qu'il en fait, il cherche à préciser « la valeur de toute albumine et de tout aliment complexe fournisseur d'albumine pour la satisfaction de tout besoin azoté, mais uniquement de besoins azotés ».

---

(6) E.-F. TERROINE, *Le métabolisme de l'azote*, Presses universitaires de France Paris, 1933, p. 190.

Pour lui, le métabolisme azoté doit subvenir à trois sortes de besoins :

- a) Le besoin d'entretien;
- b) Le besoin de croissance;
- c) Le besoin de production (poils, plumes, reproduction, etc.).

Les diverses protéines qui entrent dans notre alimentation sont spécifiquement aptes ou inaptés à l'entretien, la croissance, la production.

Considérant seulement les deux premiers besoins (a), nous examinerons, dans le cas particulier des protéines du froment, ce que l'homme doit attendre de cet aliment.

a) SATISFACTION DES BESOINS D'ENTRETIEN. — Mac Collum et Simmonds (7), dans une étude qui porte sur le blé, l'avoine, le maïs et le riz, montrent, en expérimentant sur le porc et le rat, qu'en tenant compte dans l'établissement de la ration de la teneur médiocre de ces céréales en albuminoïdes, on obtient toujours le maintien du poids de ces animaux. Les mélanges protéiques, respectivement présents dans chacune de ces céréales, sont donc à eux seuls suffisants pour satisfaire le besoin d'entretien.

Si l'on considère la farine, Osborne (8) établit une différence entre les zones périphériques et centrales du grain.

Tandis que les premières renferment une albumine, une globuline et une protamine, l'amande contient seulement une albumine et une globuline. La mouture moderne, qui n'utilise que l'albumen du blé, déséquilibrerait l'apport azoté de cette céréale. Quoi qu'il en soit, Sherman (9) obtient l'équi-

---

(a) Dans la distinction établie entre les substances albuminoïdes aptes et les substances albuminoïdes inaptés, les données acquises dans l'étude de la satisfaction du besoin de croissance s'appliquent nécessairement au besoin de production (TERROINE, p. 191).

(7) E. V. MAC COLLUM et N. SIMMONDS, *J. Biol. Chem.*, 1917, **32**, 347.

(8) TH. B. OSBORNE, *Monog. in Biochemistry*, Longmans, Green and Co, édit., Londres, 1909.

(9) H. G. SHERMAN, *J. Biol. Chem.*, 1920, **41**, 197.

libre chez l'homme avec du pain blanc accompagné de beurre et de pommes, l'apport azoté de ces deux produits étant infime.

D'après Terroine<sup>(10)</sup>, la farine de céréales, le pain de froment, renferment donc incontestablement un mélange de matières protéiques parfaitement capable de couvrir la dépense endogène.

b) SATISFACTION DU BESOIN DE CROISSANCE. — Ici, une distinction s'impose : le gluten, qui est le complexe azoté insoluble que l'on obtient dans la lixiviation de la farine est composé, d'après Fleurent, de deux facteurs (a) :

la gliadine, 60 à 82 %;

la gluténine, 18 à 40 %.

Ces facteurs ont, vis-à-vis de la croissance, une valeur inégale.

La *gliadine*, entre les mains d'Osborne et Mendel<sup>(11)</sup>, s'est avérée incapable de satisfaire aux besoins de la croissance, mais elle a permis chez le rat une persistance remarquable de l'équilibre de poids. Elle est représentative du groupe des substances capables de couvrir la dépense azotée endogène, mais totalement inapte à la néoformation des tissus<sup>(12)</sup>.

La *gluténine*, au contraire (Osborne et Mendel)<sup>(13)</sup>, peut assurer la croissance.

Les qualités inégales de ces protéines et leurs taux variables dans les divers blés expliquent que les expérimenta-

---

(10) E.-F. TERROINE, *loc. cit.*, p. 200.

(a) A côté des matières azotées insolubles dans les conditions d'extraction du gluten, il existe des matières solubles; d'après OSBORNE, 0,4 à 2 % d'une albumine, la leucosine; 0,7 à 3 % d'une globuline, l'édestine; et 1 à 4 % d'une protéose. Leur taux atteindrait, d'après FLEURENT, 10 à 11 % des matières azotées totales.

(11) Th.-B. OSBORNE et L.-B. MENDEL, *J. Biol. Chem.*, 1912, **42**, 473.

(12) E.-F. TERROINE, *loc. cit.*, p. 211.

(13) Th.-B. OSBORNE et L.-B. MENDEL, *J. physiol. Chem.* 1912, **80**, 307, et *J. Am. Méd. Assoc.*, 1903, **64**, 4339.

teurs : Hart et Mac Collum <sup>(14)</sup>, Mac Collum et Simmond <sup>(15)</sup>, Visco <sup>(16)</sup>, s'accordent généralement pour reconnaître au blé une action positive mais insuffisante sur la croissance.

Cette insuffisance se retrouve dans la farine, et Johns et Finks <sup>(17)</sup> obtiennent avec une farine à 74 % d'extraction, additionnée de sels et de graisse de beurre, une croissance seulement égale à la moitié ou aux deux tiers de la normale.

« Il est vraisemblable que toutes les farines et tous les pains renferment des substances albuminoïdes aptes à permettre la croissance, mais n'en contiennent point assez pour que ce processus se poursuive avec sa vitesse habituelle. » <sup>(18)</sup>

### Du degré d'utilisation des protéines du froment.

Cette dernière constatation conduit tout naturellement à la notion du « degré d'aptitude des diverses matières protéiques efficaces à la satisfaction des divers besoins azotés ».

D'après Terroine : « A l'intérieur de chacun des groupes de matières protéiques, l'analyse doit maintenant se faire plus pénétrante. S'appliquant, tout d'abord, aux substances efficaces, elle doit rechercher si, dans chaque catégorie, elles le sont toutes également, ou si, au contraire, des différences sensibles d'aptitude exigent qu'elles soient placées suivant un ordre déterminé. Après la séparation qualitative, une étude quantitative doit être faite des matières de chaque classe. »

Ces aliments azotés seront ainsi étudiés non plus d'après la quantité absolue exigée pour la satisfaction du besoin, mais d'après leur coefficient d'utilisation. Cette notion est due à Thomas <sup>(19)</sup>, qui lui a donné le nom de *valeur biologique*.

---

(14) E.-B. HART et E.-V. MAC COLLUM, *J. Biol. Chem.*, 1914, **69**, 373.

(15) E.-V. MAC COLLUM, N. SIMMONDS et W. FITZ, *J. Biol. Chem.*, 1916, **28**, 211.

(16) S. VISCO, *Boll. Soc. ital. biol. sper.*, 1930, **5**, 198 et 204.

(17) A.-J. FINKS et C.-O. JOHNS, *Am. J. Physiol.*, 1921, **56**, 205 et 208.

(18) E.-F. TERROINE, *loc. cit.*, p. 215.

(19) THOMAS, *Arch. J. Physiol.*, 1910, p. 219, 248.

a) UTILISATION DANS L'ENTRETIEN. — Thomas, recherchant sur lui-même combien 100 grammes d'azote de divers aliments pouvaient épargner d'azote à l'organisme adulte, a trouvé des différences très notables.

| Nature de l'aliment   | Valeur<br>d'utilisation |
|-----------------------|-------------------------|
| Viande de bœuf .....  | 104,74                  |
| Lait .....            | 99,71                   |
| Pommes de terre ..... | 78,89                   |
| Farine de blé .....   | 39,56                   |

Ces chiffres expliquent l'inégalité d'utilisation des protéines végétales et animales. Les résultats récents de Plimmer, Rosedale, Raymond et Lounder<sup>(20)</sup>, expérimentant pendant quinze à vingt-cinq semaines sur un millier de coqs et de poules; ceux de Lesne et Clément<sup>(21)</sup>, utilisant le rat comme animal d'étude, viennent encore confirmer qu'au point de vue de l'apport azoté, les céréales ne sont pas des aliments de choix. Hindhede<sup>(22)</sup> s'est élevé contre les résultats de Thomas et a obtenu par le pain l'équilibre azoté de l'homme pendant dix mois. Wagner<sup>(23)</sup>, de son côté, conclut à l'égalité de la viande et du pain.

Il n'est pas inutile de noter que, d'après Klein, Harrow, Pine, Fink<sup>(24)</sup>, la valeur biologique du son serait de 50 à 65, alors qu'elle ne s'élèverait qu'à 44,61 pour la farine panifiable. Ces résultats nous paraissent en contradiction avec les données dues à Aimé Girard<sup>(25)</sup>, qui, expérimentant sur lui-même, a montré que l'homme ne digérait que peu les matières azotées de l'enveloppe.

(20) PLIMMER, R.-H. ROSEDALE, J.-L. RAYMOND, W.-H. LOUNDER, *Biochem. J.*, 1934, **28**, 1863.

(21) E. LESNE et R. CLEMENT, *C. R. Soc. biol.*, 1934, **116**, 1311.

(22) M. HINDHEDE, *Sk. Arch. f. Physiol.*, 1914, **31**, 259, et *Biochem. J.*, 1926, **20**, 330.

(23) R. WAGNER, *Z. f. exp. Med.*, 1923, **33**, 250.

(24) A. KLEIN, B. HARROW, L. PINE, et C. FINK, *Am. J. Physiol.*, 1926, **76**, 237.

(25) A. GIRARD, *Ann. Chim. et Phys.*, 1884, **3** (6).

En effet, l'enveloppe fraîche renfermait avant l'ingestion 18,73 % de matières azotées; par lavage préalable à l'eau, elle perd 2,40 %; excrétée, elle donne encore 15,62 %, soit :  $18,73 - (2,40 + 15,62) = 0,73$  retenus par la digestion. En admettant que l'homme assimile les matières directement solubles dans l'eau, le taux s'élèvera à 3,13 % du poids des enveloppes, soit 16 % seulement des matières azotées apportées par celles-ci.

Il convient de confronter ce résultat à ceux obtenus par Meyer<sup>(26)</sup>, qui, au cours d'expériences sur l'homme, a montré que le coefficient d'assimilation des matières azotées apportées par le pain blanc était supérieur à celui d'un pain complet, c'est-à-dire comprenant les enveloppes. Les chiffres qu'il obtient sont particulièrement démonstratifs :

|                    | Azote<br>résorbé %<br>d'azote ingéré |
|--------------------|--------------------------------------|
| Pain blanc .....   | 80,4                                 |
| Pain complet ..... | 57,7                                 |

Des résultats du même ordre sont obtenus par Snyder<sup>(27)</sup>, d'où l'on déduit que 83 % des protéines apportées par la farine blanche sont assimilées par l'homme et 78 % seulement de celles offertes par une farine de blé entier moulu.

Est-il invraisemblable, en présence de ces données, de conclure à la *valeur biologique* inférieure des protéines des farines chargées d'enveloppes?

D'ailleurs, tout essai quantitatif visant l'assimilation par l'homme des matières azotées apportées par l'enveloppe n'est-il pas faussé par la structure même de celles-ci?

Rathay, A. Girard, expérimentant sur eux-mêmes, n'ont-ils pas montré que les téguments après digestion apparaissent inaltérés à l'examen microscopique, en particulier

(26) G. MEYER, *Zeits. f. Biol.*, 1871.

(27) SNYDER, *Office of experimental stat.*, Départ. of. Agr. Washington, 1899-1900, cité d'après FLEURENT : *Le pain de froment*, p. 126.

l'assise protéique, qui cependant contient 80 % des protéines de l'enveloppe?

b) UTILISATION DANS LA CROISSANCE. — Dans l'examen que nous venons de faire du métabolisme azoté dans l'entretien, nous avons envisagé, sous le nom de valeur biologique, un coefficient d'utilisation des aliments considérés.

Terroine<sup>(28)</sup> a utilisé dans l'étude du développement un coefficient de rétention azotée qui est l'homologue de la valeur biologique. En expérimentant sur le porc avec Mlle S. Valla<sup>(29)</sup>, il a obtenu le classement suivant :

| Produit                                                        | Coefficient de rétention | Classement relatif |
|----------------------------------------------------------------|--------------------------|--------------------|
| Albumines totales du lait (moyenne de 72 déterminations) ..... | 67,6                     | 100,0              |
| Caséine .....                                                  | 50,4                     | 78,4               |
| Ovalbumine .....                                               | 46,3                     | 71,9               |
| Viande de bœuf .....                                           | 49,5                     | 77,0               |
| Fleur de farine d'avoine .....                                 | 39,9                     | 58,7               |
| Farine entière d'avoine .....                                  | 26,9                     | 44,1               |
| Farine supérieure de blé (taux d'extraction, 74) .....         | 28,7                     | 38,0               |
| Farine de blé dite de Graham .....                             | 34,3                     | 51,6               |
| Farine de maïs pour polenta .....                              | 33,5                     | 47,4               |
| Farine d'orge, dite crème d'orge .....                         | 45,6                     | 65,9               |
| Farine complète d'orge .....                                   | 41,3                     | 65,1               |
| Farine panifiable de seigle .....                              | 38,4                     | 59,5               |
| Farine fine d'arachides .....                                  | 35,4                     | 53,2               |
| Farine de fèves .....                                          | 25,3                     | 35,4               |
| Farine de lentilles .....                                      | 25,0                     | 38,3               |
| Farine de pois .....                                           | 40,6                     | 55,2               |
| Farine de soja .....                                           | 51,6                     | 70,6               |

Ce tableau fait ressortir à nouveau la valeur d'utilisation supérieure des protéines d'origine animale et tend à préciser

(28) E.-F. TERROINE, *Le métabolisme de l'azote*, p. 155, Presses universitaires de France, Paris, 1933.

(29) E.-F. TERROINE et Mlle S. VALLA, *S. R. Ac.*, 1933, **196**, 288, et E.-F. TERROINE, *Le métabolisme de l'azote*, p. 258.

l'inégalité des farines basses et supérieures en faveur des premières. Mais ce qui est surprenant, c'est que l'auteur attribue bientôt à la farine de froment un nouveau coefficient de rétention de 76 contre 38 précédemment. Dans les deux cas, la farine est classée relativement à l'albumine du lait dont le coefficient est fait égal à 100.

Les essais de Terroine et Mlle Valla<sup>(30)</sup>, indiquant un coefficient de rétention de 38 pour la farine de froment à taux d'extraction 74, contre 52 pour les produits totaux de mouture, ont été conduits sur le porc.

Nous manquons totalement de chiffres relatifs à l'homme, et il ne doit pas être perdu de vue que, dans ce cas encore, la texture de l'assise protéique doit jouer un rôle important.

### Arguments tirés de la structure des protéines.

Les protéines donnent, par l'hydrolyse, des acides aminés qui, considérés au point de vue de leurs propriétés alimentaires, ont révélé des qualités très inégales.

L'intérêt d'une telle étude est évident. Mais si l'expérimentation sur un acide aminé isolé rentre aisément dans le cadre des essais sur l'alimentation, la chose se complique quand on essaie une protéine complexe, cherchant à faire ressortir ce qui appartient à tel ou tel constituant de sa molécule. Les dosages d'acides aminés dans les protéines sont encore bien décevants, et l'on ne peut se dissimuler qu'en l'état actuel de nos connaissances, les données contradictoires seront la règle.

Les résultats qualitatifs eux-mêmes ne concordent pas et l'accord n'est pas fait sur les acides aminés indispensables au métabolisme.

Pour ne pas alourdir outre mesure cet exposé, nous emprun-

---

30) E.-F. TERROINE, *Le métabolisme de l'azote*, p. 260.

tons à Terroine<sup>(31)</sup> le tableau suivant, qui réunit l'état de nos connaissances sur ce sujet :

*Acides aminés.*

| Non ou<br>insuffisamment<br>étudiés                    | Certainement inutiles<br>pour l'entretien<br>comme pour la croissance | Très probablement<br>inutiles<br>pour l'entretien<br>comme<br>pour la croissance | De nécessité<br>douteuse<br>pour l'entretien |
|--------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Alanine                                                | Glycocolle                                                            |                                                                                  | Cystine                                      |
| Valine                                                 | Acide aspartique                                                      | Proline                                                                          | Tyrosine                                     |
| Sérine                                                 | Acide glutamique                                                      |                                                                                  | Phénylalanine                                |
| Leucines                                               | Acide hydroxyglutamique                                               | Arginine                                                                         | Lysine                                       |
|                                                        | Acide tannique                                                        |                                                                                  |                                              |
| Très vraisemblablement nécessaires<br>pour l'entretien | De nécessité<br>certaine<br>pour la croissance                        | De nécessité<br>certaine<br>pour la croissance                                   |                                              |
| Histidine                                              | Cystine                                                               | Tryptophane                                                                      |                                              |
|                                                        | Histidine                                                             |                                                                                  |                                              |
|                                                        | Lysine                                                                |                                                                                  |                                              |

Or, ce qui frappe quand on considère la composition des protéines du blé, gliadine et glutéine, c'est leur extrême richesse en acide glutamique; 43,7 % pour la première, 23,4 % pour la seconde, et leur pauvreté en ce facteur important de la croissance : la lysine, 0,2 % et 1,9 %, alors que l'ovalbumine en possède 3,76 % et la gélatine 5,9 %. En outre, bien que contenant des quantités normales de cystine, favorable au développement, ces protéines renferment peu de tryptophane nécessaire à l'entretien. Elles apparaissent comme l'une des plus déséquilibrées des matières que nous consommons.

Cette constatation est d'importance et condamne l'opinion de ceux qui veulent voir dans le blé un aliment complet. En effet, l'utilisation des protéines est réglée par la loi du minimum d'Osborne et Mendel<sup>(32)</sup>.

(31) E.-F. TERROINE, *loc. cit.*, p. 366.

(32) OSBORNE et L. B. MENDEL, *J. Biol. Chem.*, 1915, 20, et 378; *ibid.*, 1916, 251.

La quantité nécessaire et suffisante d'une albumine donnée, qui doit figurer dans la ration d'un animal afin d'en permettre la croissance avec l'équilibre azoté, est déterminée par le pourcentage auquel l'acide aminé indispensable existant en quantité minimum entre dans la composition de cette albumine (a).

Ceci revient à dire que si l'on voulait, à partir de la farine de blé, pourvoir aux besoins d'un organisme animal, en cystine par exemple, on serait conduit à lui faire ingérer une ration telle que la quantité d'acide glutamique qu'elle contiendrait par ailleurs pourrait être particulièrement gênante.

L'exemple suivant, rapporté par Fleurent<sup>(33)</sup>, d'après Maillard, illustre encore la constatation précédente. « Pour reconstituer 100 grammes de la globine des globules rouges du sang qui contient 11 % d'histidine, si l'homme n'avait à sa disposition que la gliadine du pain, il lui en faudrait consommer 647 grammes au rendement de 100 %, cette gliadine ne contenant que 1,7 % d'histidine. Ces 647 grammes lui fournissent, d'autre part, 203 gr. 81 d'acide glutamique dont il ne saura que faire, puisqu'il n'en faudrait que 1 gr. 73 pour reconstituer les 100 grammes de globine considérés. Les 200 grammes d'acide glutamique en excès ne jouent donc, dans la suite de l'assimilation, que le rôle d'un aliment banal, qu'il est facile de remplacer plus avantageusement.

Il apparaît donc qu'au point de vue de la reconstitution journalière des tissus de l'homme, la matière albuminoïde animale, chair musculaire, caséine du lait, albumine de l'œuf, etc., doit occuper le premier rang. Les matières albuminoïdes végétales ne doivent pas être rejetées de l'alimentation; mais elles doivent être considérées comme un appoint et venir s'ajouter aux matières animales en proportion telle

---

(a) TERROINE propose la définition suivante : Le minimum indispensable d'une protéine donnée pour la satisfaction du besoin azoté est tout d'abord déterminé par le taux dans cette matière de celui des acides aminés indispensables dont la quantité dépasse le moins la limite inférieure en ce qu'en exige l'organisme.

(33) E. FLEURENT, *Chimie et industrie*, 1933, 30, (6), 1267.

que, tout en combattant les inconvénients de l'usage exclusif de celles-ci, elles n'encombrent pas l'appareil digestif de produits non seulement sans utilité, mais nuisibles au fonctionnement de l'organisme. »

\*  
\*\*

En résumé, la mesure de la valeur énergétique du gluten montre sa légère infériorité par rapport à l'amidon.

Si, au point de vue qualitatif, les protéines du blé paraissent pouvoir assurer l'entretien, une étude comparative montre leur faiblesse par rapport aux corps azotés animaux.

Considérées comme facteurs de développement, les protéines du blé s'avèrent insuffisantes. On trouve l'explication de ce fait dans la médiocre répartition et le déséquilibre de leurs acides aminés constitutifs.

Dès lors, une conclusion s'impose. Au point de vue de l'alimentation, le gluten n'est pas un aliment de choix; il est donc inutile de chercher à accroître sa teneur dans le pain que nous consommons. Cette teneur ne devra dépendre que des heureuses propriétés plastiques qu'il présente et sera plus justement fixée par le boulanger que par l'hygiéniste.

## II. — *Les matières minérales qu'apporte la farine.*

Une seconde exigence porterait sur le taux des matières minérales.

Avec un régime normal, les pertes quotidiennes de substances minérales chez l'homme adulte sont de 26 à 27 grammes dont la moitié est fournie par le chlorure de sodium.

Ces pertes se répartissent comme suit<sup>(34)</sup> :

|                                |   |                        |        |   |         |
|--------------------------------|---|------------------------|--------|---|---------|
| Matières salines<br>éliminées. | { | par l'urine . . . . .  | 21.229 | { | 27.024. |
|                                |   | par les fèces . . . .  | 3.490  |   |         |
|                                |   | par la sueur . . . . . | 2.505  |   |         |

---

(34) Ch. ACHARD, *Troubles des échanges nutritifs*, t. I, p. 168, Masson, édit., Paris, 1926.

Leur composition générale est :

|                          |   |                                     |             |
|--------------------------|---|-------------------------------------|-------------|
| Excrétion urinaire ..... | { | ClNa .....                          | 9 à 14 g.   |
|                          |   | K <sup>2</sup> O .....              | 2 à 4 g.    |
|                          |   | SO <sup>3</sup> .....               | 2 g.        |
|                          |   | P <sup>2</sup> O <sup>3</sup> ..... | 2 g. 50     |
| Excrétion fécale .....   | { | K <sup>2</sup> O .....              | 0,54 à 1,60 |
|                          |   | Na <sup>2</sup> O .....             | 0,45 à 0,63 |

Hammarsten, cité par Klinke<sup>(35)</sup>, sépare les anions des cations et donne les chiffres suivants :

*Excrétion moyenne d'un homme pendant vingt-quatre heures.*

|          |      |                       |      |
|----------|------|-----------------------|------|
| Na ..... | 5,89 | Cl .....              | 8,93 |
| K .....  | 2,73 | SO <sup>4</sup> ..... | 2,44 |
| Ca ..... | 0,5  | PO <sup>4</sup> ..... | 1,66 |
| Mg ..... | 0,4  | NH <sup>4</sup> ..... | 0,7  |

Il est important de vérifier le rôle joué par le pain et les farines dans le métabolisme minéral. Gênevois<sup>(36)</sup> a montré, en effet, que certains aliments ont une correspondance particulièrement heureuse dans leur teneur en sels, comparée à celle des organes humains.

C'est ainsi qu'il a pu dresser le tableau ci-dessous :

*Comparaison des éléments minéraux existant dans un kilogramme de muscle frais et des éléments minéraux contenus dans deux litres de vin en grammes.*

|                                                          | K         | Ca          | Mg          | P          | S         |
|----------------------------------------------------------|-----------|-------------|-------------|------------|-----------|
| Muscle frais . 1 kg                                      | 2,6 à 3,6 | 0,4 à 0,8   | 0,22 à 0,23 | 1,2 à 1,5  | 1,5 à 2,0 |
| Vins Médoc }<br>Rouge ... } 2 litres                     | 1,5 à 2,5 | 0,1 à 0,18  | 0,22 à 0,35 | 0,3 à 0,5  | 0,2 à 0,3 |
| Vin blanc... }<br>Sauternais } 2 litres                  | 2,0 à 4,0 | 0,2 à 0,3   | 0,2 à 0,35  | 0,25 à 0,5 | 0,3 à 0,5 |
| Foie frais .... 1 kg.                                    | 1,0 à 1,2 | 0,07 à 0,22 | 0,17 à 0,03 | 0,7 à 0,9  |           |
| Ration quotidienne<br>d'un adulte d'après<br>WENDT ..... | 2 à 3     | 0,4 à 0,9   | 0,2 à 0,6   | 0,8 à 2    |           |

(35) HAMMARSTEIN, cité par KLINKE, *Der Mineral stoffwechsel, Physiol. und Pathol.*, F. Denticke, édit., Leipzig et Vienne, 1934, p. 61.

(36) L. GÉNEVOIS, *Ann. brass. et distill.*, 1934, 32, 8.

« Ces teneurs sont, en grammes, rapportées à 1 kilo de tissus frais pour les tissus, à 2 litres pour les vins : il apparaît alors d'une façon frappante que les quantités respectives de K-Ca-Mg sont absolument du même ordre dans les tissus vivants et dans le vin; pour K, il y a pratiquement coïncidence entre le muscle et le vin blanc. »

Les éléments minéraux apportés par les farines ont été étudiés récemment par Nottin et Dartois <sup>(37)</sup>, auxquels nous empruntons ce tableau.

*Composition minérale % de farine sèche.*

|                         | A                            | B                                                 | C                              | DIFFÉRENCE |
|-------------------------|------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------------------|------------|
|                         | FARINE<br>EXTRAITE<br>à 65 % | FARINE<br>BISE<br>extraite<br>entre<br>65 et 80 % | FARINE<br>EXTRAITE<br>à 71,5 % | C - A      |
| Cendres .....           | 0.5                          | 1.0                                               | 0.53                           | + 0,03     |
| dont :                  |                              |                                                   |                                |            |
| Acide phosphorique.. .. | 0.20                         | 0.40                                              | 0.220                          | + 0,020    |
| Fer et alumine .....    | 0.04                         | 0.08                                              | 0.044                          | + 0.004    |
| Chaux .....             | 0.03                         | 0.06                                              | 0.033                          | + 0,003    |
| Magnésie .....          | 0.03                         | 0.06                                              | 0.033                          | + 0,003    |
| Potasse .....           | 0.14                         | 0.28                                              | 0.134                          | + 0,014    |
| Soude .....             | 0.03                         | 0.10                                              | 0.033                          | + 0,003    |
| Silice .....            | 0.01                         | 0.02                                              | 0.011                          | + 0,011    |

Si l'on rapporte au pain les chiffres ainsi trouvés en adoptant avec les auteurs un rendement en pain de 133 % de farine (a), on constate que la perte journalière, subie par le consommateur mangeant du pain à 65 % au lieu de pain fait avec une farine à 71,5 %, se chiffre de la façon suivante :

(37) P. NOTTIN et DARTOIS, *C. R. Ac. Agr. France*, 1934, **20** (30), 843 et 989.

(a) Ce chiffre est un peu fort. Les rendements que nous constatons dans la pratique varient entre 132 pour le pain de ménage et 127 pour le pain de fantaisie; mais, en adoptant 133 de rendement, en renforce encore l'argumentation.

|                          | Grammes par jour |
|--------------------------|------------------|
| Cendres .....            | 0,185            |
| dont :                   |                  |
| Acide phosphorique ..... | 0,074            |
| Fer et alumine .....     | 0,013            |
| Chaux .....              | 0,011            |
| Magnésie .....           | 0,011            |
| Potasse .....            | 0,055            |
| Soude .....              | 0,018            |
| Silice .....             | 0,004            |

« Ces chiffres sont très faibles et, pour les représenter d'une façon plus compréhensible, nous avons calculé la quantité de pain à 65 % qui, consommée en plus de 500 grammes, permettait de compenser la perte ci-dessus. Il suffira de 50 grammes de pain pour ingérer 0 g. 185 de matière minérale. »

Ces données ne portent que sur l'ensemble de l'apport minéral, il convient d'examiner particulièrement les différents sels.

Nous négligerons le magnésium, le potassium, le sodium, qui se trouvent, ainsi que le constatent Randoïn et Simonnet<sup>(38)</sup>, en quantité suffisante dans la plupart des régimes.

Nous considérerons seulement le rôle du pain dans l'apport phosphorique et calcique.

a) APPORT PHOSPHORÉ. — Armand Gauthier<sup>(39)</sup> a fixé à 3 g. 50 la quantité d'acide phosphorique éliminé chaque jour, ce qui donne un chiffre de phosphore très élevé. Fleurent<sup>(40)</sup> a d'ailleurs utilisé cette donnée et montré que l'ali-

---

(38) L. RANDOÏN et SIMONNET, *Le problème de l'alimentation*, p. 410, Presses universitaires, Paris, 1927.

(39) A. GAUTHIER, *L'alimentation et les régimes chez l'homme sain et chez les malades*, 1904, Masson, édit., Paris.

(40) FLEURENT, *Le pain de froment*, p. 166, Gauthier-Villars, édit., Paris, 1911.

mentation modeste de l'homme de troupe assurait largement la consommation en phosphore.

Des travaux plus récents ont sensiblement abaissé le chiffre de l'excrétion phosphorique : pour Achard, il est de 4,09 seulement, évalué en P.

Des données de Nottin et Dartois, on voit que :

- A. 100 grammes de farine sèche extraite à 65 % apportent 0,033 en P;
- B. 100 grammes de farine sèche extraite à 74,5 % apportent 0,039 en P;
- C. 100 grammes de farine sèche extraite entre 60 et 80 % apportent 0,126 en P.

Les pains correspondants, compte tenu des hydratations différentes qu'ils supportent au cours de la panification, ainsi que de la teneur en eau des farines, donneront sensiblement les chiffres suivants (a) :

- Le pain de farine A apporte, pour 100 grammes, 0,033 de P;
- Le pain de farine B apporte, pour 100 grammes, 0,038 de P;
- Le pain de farine C apporte, pour 100 grammes, 0,077 de P.

En supposant la quantité de pain ingéré par jour égale à celle trouvée dans le cas le plus favorable par Meyer (41), soit 800 grammes, et considérant le pain le plus riche en phosphore, on constate que cet aliment ne peut compenser les pertes phosphorées quotidiennes de l'organisme. Il faudra donc combler le défaut par un apport étranger. Cette pratique de la supplémentation est précisément le but de l'alimentation variée qui est la règle chez l'homme.

---

(a) Les rendements adoptés pour ce calcul sont respectivement 127, 130, 138 %. Ils sont tirés des expériences effectuées au fournil des Cours professionnels municipaux de boulangerie de Bordeaux.

(41) G. MEYER, *Z. f. Biol.*, 1871.

En ce qui concerne le germe qui ne représente que 1,43 % du poids du grain, son apport en acide phosphorique serait insignifiant, les 7/100 environ de celui de la farine blutée à 30 %.

*L'amidon et le phosphore.* — Il n'est d'ailleurs pas indifférent de remarquer que l'amidon naturel contient des matières minérales et que le grain d'amidon renferme du phosphore, les gros granules étant beaucoup plus riches que les petits (Boulangier)<sup>(42)</sup>. Cette constatation est particulièrement intéressante si l'on considère avec A. Girard et Lindet<sup>(43)</sup> que les grains les plus gros, 1/40 de millimètre, occupent le centre de l'amande, alors que ceux de la périphérie ne mesurent que 1/150 de millimètre (a).

D'après Samec et A. Meyer<sup>(44)</sup> l'amylopectine est l'éther phosphorique d'un hydrate de carbone encore indéterminé. Par hydrolyse enzymatique, Posternak<sup>(45)</sup> a obtenu des acides polyose-monophosphoriques qui, scindés par  $\text{SO}_4\text{H}^2$  dilué, donnent enfin l'acide glucose 6 phosphorique. Tryller<sup>(46)</sup> assigne à l'amidon une teneur moyenne en acide phosphorique de 1 mmg. 65 pour 1 gramme jugée trop faible par Catoire<sup>(47)</sup>. Examinant la quantité d'acide phosphorique apporté par l'amidon, Nottin et Dartois<sup>(48)</sup> ont montré que celui-ci était plus riche en cet élément que le gluten; dans leur expérience, l'amidon conserve 45,3 % de cet acide contre 24,5 % retenu par le gluten.

Nous constaterons enfin que, dans les céréales, le phosphore est loin d'être un élément aussi important que certains le prétendent.

---

(42) E. BOULANGER, *Malterie-Brasserie*, p. 222, T.-B. Baillière, édit., Paris, 1921.

(43) A. GIRARD et LINDET, *Le froment et sa mouture*, p. 66, Gauthier-Villars, édit., Paris, 1903.

(44) Cités par G. ANDRÉ, *Chimie agricole*, t. I, p. 256, Baillière, édit., Paris 1924.

(45) F. POSTERNAK, *C. R. Ac. Sc.*, 1934, **198**, 506.

(46) TRYLLER, *Chem. Zeit.*, 1920, **44**, 833.

(47) CATOIRE, *Ann. brass. et distill.*, 1933, **31**, 33.

(48) F. NOTTIN et E. DARTOIS, *C. R. Ac. Agr. France*, 1934, **20**, (30), 843 et 989.

(a) POUL FERNBACH (*C. R. Ac. Sc.*, 1904, **138**, 428), ce sont les petits grains qui contiennent plus de phosphore.

Il résulte des travaux de Posternak, 1903-1919<sup>(49)</sup> que la majeure partie du phosphore organique de la graine, 70 à 90 % s'y rencontre sous forme d'éther hexaphosphorique de l'inosite (phytine).

Or, récemment, Bruce et Callow<sup>(50)</sup> viennent de démontrer que, chez le rat, un régime pourtant riche en calcium, mais pauvre en phosphore et contenant un mélange de maïs et de blé entretient le rachitisme. Ils concluent que le phosphore contenu dans les céréales, surtout formé de phytine, est peu assimilable.

\*  
\* \*

b) APPORT CALCIQUE. — L'excrétion de la chaux se fait par les matières fécales et par les urines dans les proportions moyennes de 59 % pour les premières et de 41 % pour les secondes. L'homme rejette ainsi quotidiennement 0 g. 31 de chaux par l'urine et 0 g. 44 par les fèces (Achard)<sup>(51)</sup>.

Nelson et William<sup>(52)</sup> expérimentant sur l'homme un régime riche en chaux, ont montré que le poids de calcium éliminé varie de 0 g. 68 à 1 g. 02. D'après ces chiffres, l'adulte doit donc absorber chaque jour des aliments qui lui apporteront environ 0 g. 85 de calcium. Pour l'entretien, Sherman<sup>(53)</sup> réclame 0 g. 68 par jour.

Or, les principaux aliments de l'homme sont pauvres en chaux : les céréales, la viande, les pommes de terre. Voici, d'après Bunge<sup>(54)</sup>, le taux de calcium dans quelques aliments (résultats exprimées % de matière sèche).

---

(49) Cité d'après C. ANDRÉ, *Chimie agricole*, t. II, p. 78, Baillière, édit., Paris, 1924.

(50) H. N. BRUCE et R. K. CALLOW, *Biochem. J.*, 1934, **28**, 517.

(51) C.-H. ACHARD, *Trouble des échanges nutritifs*, p. 364, Masson, édit., Paris, 1926.

(52) NELSON et WILLIAM, *J. Biol. Chem.*, 1916, **28**, 231.

(53) H. C. SHERMAN, *J. Biol. Chem.*, 1920, **44**, 21.

(54) BUNGE, *Cours de chimie biol. et path.*, G. Carré, Paris, 1891.

|                      | Calcium % |
|----------------------|-----------|
| Viande de bœuf ..... | 0.020     |
| Pain blanc .....     | 0.032     |
| Pomme de terre ..... | 0.071     |
| Blanc d'œuf .....    | 0.092     |
| Jaune d'œuf .....    | 0.271     |
| Lait de vache .....  | 1.078     |
| Riz .....            | 0.073     |
| Seigle .....         | 0.044     |

D'après Dempwolf<sup>(35)</sup>, la farine de froment contient 0 g. 023 de calcium %; 0 g. 021 pour Nottin et Dartois dans la farine blanche, 0 g. 042 pour la farine bise.

Ces chiffres montrent, sans qu'il soit besoin de se livrer à aucun calcul, que le pain ne pourra assurer la couverture en calcium.

Cette véritable carence en calcium dans les farines a encore un autre inconvénient. Il existe, en effet, un rapport optimum entre le phosphore et le calcium que Lecoq<sup>(36)</sup> fixe à

$$\frac{P}{Ca} = 0.70.$$

Un déséquilibre accentué de ce rapport dans la ration est une cause de rachitisme et de décalcification.

Les farines sont ainsi des aliments rachitigènes. Cette propriété est mise à profit, comme nous le verrons plus loin dans l'étude du rachitisme expérimental.

Enfin, il faut tenir compte, dans le métabolisme, des données dues à Aimé Girard<sup>(37)</sup> relatives à la valeur alimentaire réelle de ces matières minérales, c'est-à-dire de leur coefficient d'assimilation. Sous la forme où elle sont apportées, 37 % seulement sont digérées.

(35) O. DEMPWOLF, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, **149**, 343.

(36) R. LECOQ, *Les aliments et la vie*, p. 206, Vigot, édit., Paris, 1919.

(37) A. GIRARD, *Composition chimique et valeur alimentaire des diverses parties du grain de froment*, Paris, Gauthier-Villars, édit., 1884, et A. GIRARD et LINDET, *Le Froment et sa mouture*, p. 34, Gauthier-Villars, édit., Paris, 1903.

D'après Meyer<sup>(38)</sup>, expérimentant directement sur l'homme 70 %, des matières minérales fournies par le pain blanc sont résorbées, alors que ce taux s'élève seulement à 4 % pour le pain de farine entière.

### III. — *Remarques sur les vitamines du froment.*

L'argument le plus récent en faveur des farines comprenant la totalité de l'albumen est fondé sur la teneur élevée en vitamines des zones sous-corticales et du germe. Il semble bien que, le plus souvent, l'opinion émise en la matière procède plutôt par analogie que par une étude précise de l'aliment.

D'ailleurs, les données concernant le blé, et plus spécialement la farine panifiable, sont éparses dans une littérature considérable souvent contradictoire, car il y a des différences notables entre les divers blés. Les remarques de Fleurent sur la nécessité d'une étude rationnelle d'un blé et de ses propres produits de mouture, s'appliquent rigoureusement dans l'étude des vitamines. Ces données sont très souvent obtenues accessoirement au cours d'une étude d'ensemble sur l'alimentation et les chiffres à retenir sont en tout petit nombre, surtout pour la farine.

Désirant nous faire une opinion sur la véritable richesse en diverses vitamines des farines de nos régions, aussi bien que sur les supports ou véhicules de ces vitamines, nous avons entrepris une étude aussi systématique que le permet l'aliment étudié.

Tout d'abord, nous n'avons pas envisagé les vitamines

---

(38) G. MEYER, *Zeits. f. Biol.*, 1871. On trouvera les expériences de MEYER citées dans L. BOUTROUX, *Le pain et la panification*, p. 339, Baillière, édit., Paris, 1897; E. FLEURENT, *Le pain et le froment*, p. 122, Gauthier-Villars, édit., Paris, 1911; L. AMMANN, *Meunerie, boulangerie*, p. 479, Baillière, édit., Paris, 1914.

hydrosolubles. L. Randoin et Simonnet<sup>(59)</sup> rapportent, d'après Cohen et Mendel<sup>(60)</sup> et d'après Hess<sup>(61)</sup>, une teneur nulle en facteur C pour les farines et le germe.

Les diverses vitamines B présentes dans le blé ont été étudiées par Bell et Mendel<sup>(62)</sup> qui, d'après Randoin et Simonnet<sup>(63)</sup>, ont donné un travail systématique très intéressant sur la teneur des diverses parties du grain de blé en facteur B. Il ne serait pas exclusivement localisé dans le germe, mais y serait seulement plus concentré; l'endosperme (a) en contenant plus en valeur absolue que le germe : 5/6 de la quantité totale dans l'endosperme contre 1/6 dans le germe.

Osborne et Mendel<sup>(64)</sup>, Voetglin-Sullivan et Myers<sup>(65)</sup>, ont aussi étudié la répartition du facteur B dans le blé. Randoin et Simonnet<sup>(66)</sup> ont donné un tableau de la distribution de ce principe dans les sons et les farines.

D'ailleurs, les travaux d'identification des divers facteurs B sont actuellement très avancés : c'est ainsi que William<sup>(67)</sup> décrit la structure de la vitamine B<sub>1</sub> attribuant au gaz sulfureux la propriété de la décomposer en deux constituants, l'un possédant un noyau pyrimidique portant un groupe NH<sup>2</sup>

---

(59) L. RANDOIN et SIMONNET, *Les données et les inconnues du problème alimentaire*, t. II, p. 133, Presses universitaires de France, Paris, 1927.

(60) B. COHEN et L. B. MENDEL, *J. Biol. Chem.*, 1918, **35**, 423.

(61) A. F. HESS, *Proc. Soc. Exp. Biol. Med.*, 1918, **13**, 445, et *Am. J. Diseases Child.*, 1917, **13**, 98.

(62) M. BELL et L. B. MENDEL, *Am. J. Physiol.*, 1923, **62**, 445.

(63) L. RANDOIN et H. SIMONNET, *loc. cit.*, *supra*, p. 123.

(a) C'est improprement que certains auteurs désignent l'albumen du blé par le nom « d'endosperme », cette dénomination doit être réservée à un tissu qui se différencie dans le nucelle de l'ovule des gymnospermes. A la différence de l'albumen des angiospermes, ce tissu se développe d'une manière autonome sans qu'il y ait eu fécondation; d'autre part, les noyaux de ses cellules ont seulement N chromosomes.

(64) T. B. OSBORNE et L. B. MENDEL, *J. Biol. Chem.*, 1919, **37**, 557.

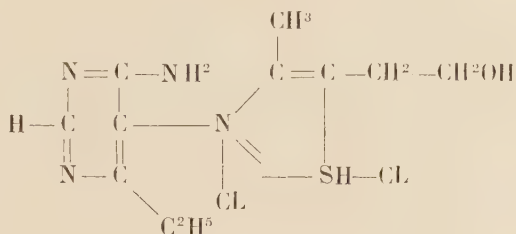
(65) C. VOETGLIN, M. SULLIVAN et C. N. MYERS, *Am. J. Physiol.*, 1919, **48**, 504 et *J. Biol. Chem.*, 1920, **41**, Proceed, X.

(66) L. RANDOIN et H. SIMONNET, *loc. cit.*, *supra*, p. 123.

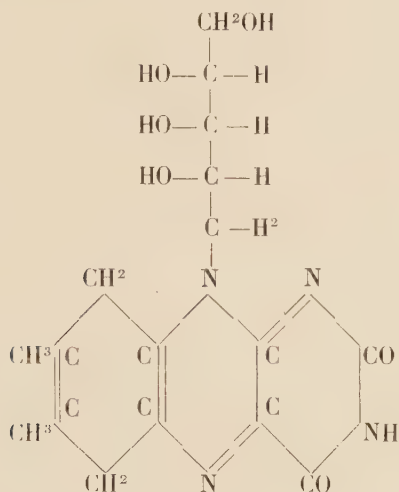
(67) R. R. WILLIAM, *J. Am. Chem. Soc.*, 1935, **57**, 229.

et un groupe  $C^2H^5$ , l'autre possédant un noyau thiazol portant un groupe  $CH^2$  et un groupe  $CH^2-CH^2-OH$ .

Le chlorhydrate de la vitamine  $B_1$  aurait pour formule probable :



Les travaux de O. Warburg, Ellinger et Kaxhara, Richard Kuhn et ses collaborateurs, Karrer <sup>(68)</sup> et ses collaborateurs, sur les « flavines », ont précisé la constitution de la ribo-flavine (flavine dont le groupement sucré est du ribose) :



Par le point de fusion ( $280^\circ$ ), le pouvoir rotatoire ( $-90^\circ$ ), le point de fusion du dérivé tétraacétylé ( $236^\circ$ ), l'activité physiologique (croissance de 1 gramme par jour chez le rat avec

(68) G. KARRER, K. SCHOPP et F. BENZ, *Helvetica chimica acta*, 1933, **18**, 426-429.

0,01 mmg.), la riboflavine synthétique est identique à la vitamine B<sub>2</sub> ou lactoflavine naturelle.

La synthèse de cette vitamine est donc intégralement réalisée.

Ces dernières acquisitions réclament que, de nouveau, l'étude de ces vitamines dans le blé soit reprise et précisée.

Des recherches antérieures sur les matières grasses de froment<sup>(69)</sup> nous ont familiarisé avec cette étude et mis en main un matériel approprié. C'est à l'insaponifiable des graisses du froment que nous nous sommes adressé, étudiant tout d'abord les vitamines A et D.

---

(69) A. DANGOUMAU, Thèse ingénieur-docteur, Bordeaux, 1933.

## CONSTITUTION DU GRAIN DE BLÉ

---

Le grain de blé est un caryopse, c'est-à-dire que la paroi du fruit adhère intimement aux téguments de la graine.

On y distingue : le *péricarpe*, formé par le développement des parois de l'ovaire; il comprend, d'après Guérin <sup>(70)</sup>, trois couches de cellules différenciées; extérieurement, un *épicarpe*, formé de cellules épaissies; au-dessous, deux ou trois assises du *mésocarpe* offrant une structure analogue. Puis vient une rangée de cellules ponctuées et fortement allongées dans le sens tangentiel, désignées sous le nom de cellules transversales.

Sous les cellules transversales, et principalement sur la face dorsale du grain, existe un certain nombre de cellules de l'*endocarpe*. Ces cellules, qui apparaissent en coupe transversale sous forme de disques plus ou moins épaissis, affectent, vues de face, l'aspect de tubes irrégulièrement sinueux tantôt séparés, tantôt accolés : ce sont les cellules tubulaires.

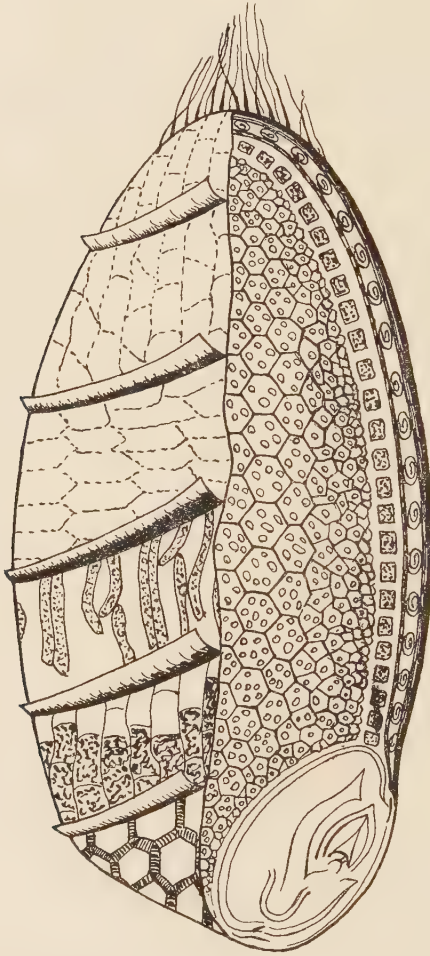
Au centre du grain, nous trouvons l'*albumen*, qui provient de la division du noyau secondaire du sac embryonnaire. Cet albumen est recouvert également de trois couches de cellules, qui, dans l'ordre extérieur vers intérieur, sont : le *tégument séminal* (celui-ci est commode à retrouver, selon Guérin, après séjour des coupes dans l'eau de Javel et examen dans l'acide lactique). Il est formé de deux couches de cellules assez étroi-

---

(70) GUÉRIN, Thèse sciences, Paris, 1899.

tement appliquées l'une contre l'autre et renfermant un pigment brun ou jaunâtre.

Sous le tégument séminal, que l'on peut considérer comme

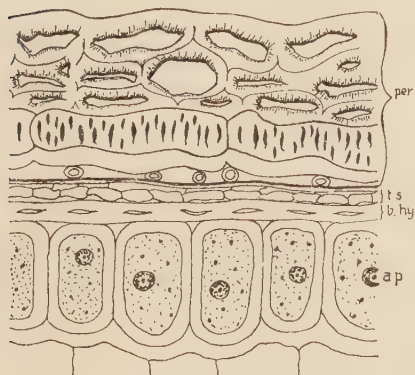


Coupe schématique d'un grain de froment.

les téguments écrasés de l'ovule, l'épiderme du nucelle apparaît sous la forme d'une *bande hyaline* dont la structure cellulaire est très difficile à retrouver. Enfin vient au contact des cellules à amidon de l'amande l'*assise protéique*, particulière

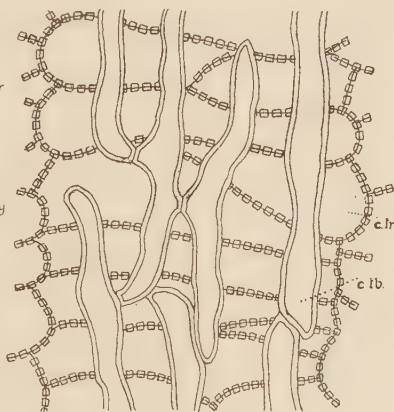
aux graminées et très riche en composés azotés, en diastases, en graisses et en glucides.

A l'opposé du sillon longitudinal, qui tend à séparer le grain en deux lobes et à l'extrémité du grain, nous remarquons le *germe* ou *embryon*. Il est séparé de l'albumen par une série de cellules en forme de bouclier, le *scutellum*, qui représente l'unique cotylédon du grain de blé. On dis-



*Triticum polonicum*

Coupe transversale du fruit mûr. per. péricarpe.  
ts tégument seminal b. hy. bande hyaline (épiderme du nucelle)  
ap assise proléique



c. tr. Cellules transversales - c. tb. Cellules tubulaires  
(vue de face)  
d'après Guérin (thèse Paris 1899)

tingue, à l'opposé du scutellum, contre le péricarpe, un bourrelet, l'*epiblaste*, où certains auteurs veulent voir le rudiment d'un deuxième cotylédon. Il nous reste à noter : la *radicule*, entourée d'une gaine, la *coleorhize*; la *gemmule*, comprenant un bourgeon et quelques feuilles, le tout entouré d'une gaine.

### Composition des enveloppes et du germe.

A. Girard (74) a donné la proportion et la composition des différentes assises corticales et du germe. Nous avons concrétisé ces résultats dans les tableaux I et II ci-après.

(74) A. GIRARD, *Ann. Chim. et Phys.*, 1884, 3, (6), 341.

TABLEAU I

*Composition des enveloppes du grain de froment (a) (72).*

|                                                 |                                      |                        |        | COMPOSITION | COMPOSITION | COMPOSITION | PROPORTION               | PROPORTION               |
|-------------------------------------------------|--------------------------------------|------------------------|--------|-------------|-------------|-------------|--------------------------|--------------------------|
|                                                 |                                      |                        |        | %           | %           | %           | d'ENVELOPPE<br>non sèche | dans le<br>GRAIN NON SEC |
| Péricarpe                                       | Epicarpe,<br>Mésocarpe,<br>Endocarpe | Eau .....              | 11,33  | 3,38        | 0,504       | 31,00       |                          | 4,45                     |
|                                                 |                                      | Ligneux non azoté ..   | 78,99  | 24,43       | 3,515       |             |                          |                          |
|                                                 |                                      | Matières azotées.....  | 7,81   | 2,41        | 0,347       |             |                          |                          |
|                                                 |                                      | Matières minérales..   | 1,87   | 0,58        | 0,083       |             |                          |                          |
|                                                 |                                      |                        | 100,00 | 31,00       | 4,450       |             |                          |                          |
| Tégument<br>séminal                             | {                                    | Eau .....              | 12,00  | 0,92        | 0,132       | 7,69        |                          | 1,41                     |
|                                                 |                                      | Matières non azotées.. | 66,32  | 5,06        | 0,729       |             |                          |                          |
|                                                 |                                      | Matières azotées ....  | 16,18  | 1,25        | 0,179       |             |                          |                          |
|                                                 |                                      | Matières minérales..   | 5,50   | 0,46        | 0,060       |             |                          |                          |
|                                                 |                                      |                        | 100,00 | 7,69        | 1,100       |             |                          |                          |
| Bande hya-<br>line et<br>assise pro-<br>téique. | {                                    | Eau .....              | 11,79  | 7,23        | 1,037       | 61,31       |                          | 8,80                     |
|                                                 |                                      | Matières cellulosiques | 48,29  | 29,61       | 4,249       |             |                          |                          |
|                                                 |                                      | Matières azotées ....  | 24,82  | 15,21       | 2,198       |             |                          |                          |
|                                                 |                                      | Matières grasses ....  | 9,13   | 5,60        | 0,803       |             |                          |                          |
|                                                 |                                      | Matières minérales..   | 5,97   | 3,66        | 0,525       |             |                          |                          |
|                                                 |                                      |                        | 100,00 | 61,31       | 8,802       | 100,00      |                          | 14,36                    |

TABLEAU II

*Composition du germe.*

|                        |   |                       |              |       |
|------------------------|---|-----------------------|--------------|-------|
| Eau.....               |   |                       | 41,55        |       |
| Matières<br>insolubles | { | Matières grasses..... | 12,5         | 42,23 |
|                        |   | » azotées.....        | 19,32        |       |
|                        |   | » cellulosiques.....  | 9,61         |       |
|                        |   | » minérales.....      | 0,80         |       |
| Matières<br>solubles   | { | Matières azotées..... | 19,75        | 46,40 |
|                        |   | » non azotées.....    | 22,15        |       |
|                        |   | » minérales.....      | 4,5          |       |
|                        |   |                       | <hr/> 100,08 |       |

(a) Remarquons que le chiffre total des enveloppes a été augmenté de 1,2 % par Aimé GIRARD et FLEURENT.

(72) A. GIRARD et E.-F. FLEURENT, *Bull. Minist. agric.*, 1899, (6).

### Localisation des matières grasses.

Nous retiendrons que la substance grasse est contenue dans les couches les plus internes de la matière corticale. L'analyse, l'examen microscopique et les colorations par les teintures spécifiques (orcanette, Soudan III, etc.) permettent de localiser les graisses dans l'assise protéique, où elles existent sous forme de gouttelettes très fines, en même temps qu'une matière azotée, l'*Aleurone*.

Remarquons que les parois de ces cellules sont très résistantes aux réactifs chimiques et aux contusions mécaniques (a). C'est donc seulement une petite partie des graisses de l'enveloppe qui se diffusera dans la farine en cours de mouture. Mais en supposant qu'elles passent en totalité dans les produits de broyage, la farine panifiable à 70 % d'extraction n'en présenterait environ que 0,506 %. Or, le dosage en montre des quantités variables de 0,9 à 1,2 % pour les farines de nos contrées.

Le complément est fourni d'abord par les produits venant du germe et enfin par la présence des graisses dans chaque cellule organisée.

Au contraire de la couche protéique, le contenu cellulaire du germe est très aisément attaqué par les réactifs chimiques, et les actions mécaniques font exsuder avec la plus grande facilité l'huile contenue. Cependant, la proportion du germe du grain est faible, et même en supposant que la totalité des graisses présentes passe dans la mouture, la farine à 70 % d'extraction ne s'enrichirait que de 0 g. 125.

En tenant compte de l'apport, exagéré à dessein par le

---

(a) L'examen microscopique des sons et issues montre en effet que, malgré les déformations et les chocs subis en cours de mouture, un très grand nombre de cellules de l'assise protéique conserve intégralement son contenu. D'autre part, pour le dosage des graisses retenues dans ces cellules, Aimé GIRARD a dû transformer les parois celluloses en hydrocellulose par traitement à l'acide chlorhydrique à 5 % et chauffage à 60° pendant six heures, puis recours à un nouveau broyage fin, au mortier.

calcul, de l'assise protéique, le chiffre total ne serait que de  $0,506 + 0,125 = 0,625$ , chiffre bien inférieur au taux courant de 1 à 1,2 % des farines commerciales.

La conclusion qui s'impose est que les matières grasses sont un élément constitutif de l'ensemble du grain et doivent se trouver aussi bien dans l'amande que dans les parties périphériques.

### Teneur des farines en matières grasses.

Il nous a paru nécessaire de préciser autant que possible la constatation précédente, et dans l'impossibilité de séparer entre elles les différentes couches de l'amande du grain de blé par les moyens du laboratoire, nous avons pensé que l'analyse des produits de minoterie pouvait nous donner les renseignements désirés (a).

Dans ce dessein, nous avons pu faire prélever dans un moulin moderne, dans un minimum de temps et sur une même mouture, l'échantillon de chaque farine fourni par les appareils. L'installation comprenait six passages de broyage, quinze de convertissage; nous ne rapportons pas à dessein les résultats obtenus avec les produits finis des désagrégeurs pour ne pas rendre trop complexe notre exposé. Enfin, la conservation prolongée des farines entraînant une altération des matières grasses, les dosages ont été effectués très rapidement, et le temps écoulé entre la prise d'échantillons et

---

(a) Il ne faut pas se dissimuler que ce n'est là qu'une grossière approximation. La mouture moderne s'efforce, certes, d'être progressive et de procéder du centre vers la périphérie. Mais les gruaux obtenus après le broyage sont surtout classés par la suite d'après leur grosseur et la proportion d'enveloppes apportées. L'intervention des désagrégeurs, le travail purificateur des sasseurs, livrent des produits qui sont considérés d'après leurs qualités apparentes et convertis ensuite en farine sans tenir compte de leur localisation. Il est ainsi évident qu'un mélange se produit entre les diverses parties du gain. Quoi qu'il en soit, à condition de ne pas attacher un sens trop rigoureux aux divisions industrielles, on aura par l'analyse des produits de mouture une idée de la texture et de la composition du grain.

la dernière analyse a été d'une semaine, les farines étant conservées à une température de 10° et dans l'obscurité.

A titre documentaire, nous inscrivons dans le tableau III, rapportant l'ensemble des résultats, les rendements approximatifs en farine des différents appareils.

L'extraction totale de la farine était de 66 %. Le mélange des blés comportait :

- 33 % de blé indigène;
- 16 % de blé Manitoba;
- 46 % de blé Red Winter;
- 5 % de blé Plata.

TABLEAU III

*Teneur en graisse des produits d'une mouture.*

| NATURE DES FARINES                 | HUMIDITÉ | MATIÈRES<br>GRASSES<br>% de farine<br>naturelle | MATIÈRES<br>GRASSES<br>% de farine<br>séchée | RENDEMENT<br>APPROXIMATIF<br>du passage |
|------------------------------------|----------|-------------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------|
| 1 <sup>o</sup> Broyeur .....       | 15,75    | —                                               | —                                            | 1,0                                     |
| 2 <sup>o</sup> » .....             | 15,65    | —                                               | —                                            | 3,0                                     |
| 3 <sup>o</sup> » .....             | 15,45    | —                                               | —                                            | 3,0                                     |
| 4 <sup>o</sup> » .....             | 15,00    | 2,255                                           | 2,585                                        | 3,0                                     |
| 5 <sup>o</sup> » .....             | 14,85    | 2,975                                           | 3,395                                        | 1,5                                     |
| 6 <sup>o</sup> » .....             | 14,5     | 3,40                                            | 3,89                                         | 0,5                                     |
| 1 <sup>o</sup> Convertisseur ..... | 15,5     | 1,07                                            | 1,245                                        | 4,0                                     |
| 2 <sup>o</sup> » .....             | 15,35    | 1,06                                            | 1,235                                        | 10,0                                    |
| 3 <sup>o</sup> » .....             | 15,20    | 1,07                                            | 1,24                                         | 12,0                                    |
| 4 <sup>o</sup> » .....             | 14,70    | 1,44                                            | 1,655                                        | 6,0                                     |
| 5 <sup>o</sup> » .....             | 14,90    | 1,325                                           | 1,52                                         | 3,0                                     |
| 6 <sup>o</sup> » .....             | 14,45    | 1,60                                            | 1,85                                         | 4,0                                     |
| 7 <sup>o</sup> » .....             | 14,75    | 2,11                                            | 2,45                                         | 1,0                                     |
| 8 <sup>o</sup> » .....             | 14,25    | 1,875                                           | 2,15                                         | 1,5                                     |
| 9 <sup>o</sup> » .....             | 14,45    | 3,00                                            | 3,57                                         | 0,5                                     |
| 10 <sup>o</sup> » .....            | 14,25    | 2,32                                            | 2,64                                         | 2,0                                     |
| 11 <sup>o</sup> » .....            | 14,15    | 3,33                                            | 3,79                                         | 0,3                                     |
| 12 <sup>o</sup> » .....            | 14,07    | 2,807                                           | 3,25                                         | 1,0                                     |
| 13 <sup>o</sup> » .....            | 13,8     | 3,02                                            | 3,45                                         | 0,7                                     |
| 14 <sup>o</sup> » .....            | 13,37    | 3,43                                            | 3,90                                         | 0,7                                     |
| 15 <sup>o</sup> » .....            | 13,4     | 4,185                                           | 4,77                                         | 0,5                                     |

L'ensemble de ces résultats montre bien que le taux des graisses va en croissant du centre vers la périphérie. A noter que le dégermage se pratique dans les minoteries modernes,

au contraire des anciens moulins à meules. Le germe disparaît en grande partie au cours du nettoyage du grain par le passage sur les épontouses. Ce qu'il en reste est détaché en cours de broyage et parvient jusqu'aux convertisseurs, mélangé aux gruaux de même calibre; il est éliminé après ces derniers appareils. Les passages où se rencontre le germe sont naturellement plus riches en matières grasses. C'est le cas pour les septième et neuvième convertisseurs, où l'on remarque un brusque accroissement de la teneur en lipides.

L'extraction des matières grasses de ces farines a été faite par la méthode officielle, qui emploie l'éther sulfurique comme solvant. Un séchage à l'étuve de l'extrait éthéré permet d'éliminer l'eau entraînée mécaniquement; le séchage s'effectue à 102° pendant une demi-heure.

Un dosage sur la farine panifiable provenant du mélange des farines partielles, comprenant les farines des désagrégeurs et des brosses, et certains passages de queue étant supprimés, nous a donné 1,32 % (a).

### Taux d'insaponifiable des graisses de farine.

Nous avons étudié, dans un précédent travail, la constitution des graisses de froment. Nous ne considérons ici que leur teneur en insaponifiable.

Ball <sup>(73)</sup> indique une teneur de 3,58 % pour l'huile de germe et 2,50 % pour l'huile de farine de froment. Il utilise pour cette détermination la méthode d'analyse de l'Association des chimistes officiels de l'agriculture <sup>(74)</sup> et la méthode de

---

(a) Nous indiquons que l'on ne pourrait, par le calcul, obtenir ce chiffre à partir du tableau III. En effet, les farines des désagrégeurs n'y figurent pas. En outre, certains passages colorés ou nuisibles à une bonne conservation sont retranchés de la farine panifiable.

(73) C. D. BALL, *Cereal chemistry*, 1926-1927, 3 et 4, 19.

(74) *Méthodes d'analyses de l'Association des chimistes officiels de l'agriculture*, 1920, p. 252. — U. S. A.

Holland, Reed et Buckley<sup>(75)</sup>, qui diffèrent en ce que dans la première méthode l'insaponifiable est directement extrait par l'éther en présence d'eau et il y a entraînement de savons, qui sont légèrement solubles dans l'éther humide. Dans la seconde méthode, l'insaponifiable est extrait d'abord par l'éther anhydre; les différences sont faibles et de l'ordre de 3 à 4 %.

Dans un précédent travail<sup>(76)</sup>, nous avons obtenu, en utilisant la méthode préconisée par Halphen<sup>(77)</sup>, des chiffres variant de 1,98 à 2,51 pour l'huile de farine. Ces essais ont été conduits sur de petites quantités de matières grasses, et nous verrons ultérieurement que ces chiffres doivent être augmentés.

D'ailleurs Stellwag<sup>(78)</sup>, étudiant l'huile extraite du son, fixe à 7,45 % sa teneur en insaponifiable et à 6,08 % celle de l'huile d'orge, alors que Wallenstein<sup>(79)</sup> ne trouve que 4,7 % pour la même céréale. L'huile d'avoine ne présente qu'un taux de 2,11 % d'après Stellwag et 1,13 % seulement pour Paul<sup>(80)</sup>. L'huile de seigle a une teneur élevée en matières non saponifiables : 7,64 % pour Stellwag, 7,28 % pour Schuette<sup>(81)</sup>. Smeets et Ruppel<sup>(82)</sup> rapportent un chiffre de 24,6 % pour l'huile de radicule d'orge.

La composition de l'insaponifiable des céréales est mal connue; mais l'on sait qu'il contient une fraction importante de stérols (nous examinerons cette question dans un prochain chapitre), les produits de décomposition, solubles

---

(75) E. B. HOLLAND, J. C. REED et J. B. BUCKLEY, *Mass. Agr. Exp. Stat. Bul.*, 1916, (166).

(76) A. DANGOUMAU, thèse ingénieur-docteur, Bordeaux, 1933, p. 26.

(77) G. HALPHEN, *Analyse des matières grasses*, Gauthier, Villars et Masson, édit., Paris, p. 111.

(78) A. STELLWAG, *Landw. Vers. Sta.*, 1870, **37**, 135.

(79) M. WALLENSTEIN, *Abs. in Chem. Cent.*, 1897, **4**, 63.

(80) E. PAUL, *Analyst.*, 1921, **46**, 238.

(81) H. A. SCHUETTE, *J. Am. Chem. Soc.*, 1932, **54** (8), 3298.

(82) A. SMEETS et E. RUPPOL, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1934, **16**, (6), 867.

dans l'éther, des phosphatides. Ball <sup>(83)</sup> fixe à 1/6 de l'insaponifiable sa teneur en *choline*. Enfin, on trouve constamment une huile incristallisable chargée en pigments : c'est à ceux-ci que nous nous adresserons tout d'abord en vue de leur étude physiologique.

---

(83) C. D. BALL, *Cereal chemistry*, 1926-1927, 3 et 4, 34.

## COMPOSITION DE L'INSAPONIFIABLE

---

### *Les pigments colorés.*

Précisons tout d'abord la nature des corps colorés liposolubles de la farine.

#### MESURES COLORIMÉTRIQUES.

Quelques auteurs, principalement anglais et américains, se sont attachés d'abord à l'estimation quantitative du colorant des farines et bientôt à la recherche de sa nature. Leurs travaux ne sont pas, ainsi que l'on pourra s'en rendre compte par les quelques références rapportées, sans tâtonnements et sans contradictions.

Le souci de tous les opérateurs a été de préparer une solution colorée stable et pouvant être confrontée utilement aux extraits de farine.

Dès 1905, Shepard<sup>(84)</sup> utilise dans ses comparaisons les filtres de Lovibond et Jago, et, en 1911, le teintomètre du même auteur.

Winton, en 1914<sup>(85)</sup>, opérait avec une solution de 0,005 % de chromate de potasse et trouve entre deux blés : l'un tendre, l'autre dur, des différences de coloration du simple au double. On doit à Monier-William, en 1912<sup>(86)</sup>, une précision sur la nature du pigment coloré de la farine. Il conclut à la présence du carotène et fixe aux farines examinées une teneur de 1,3 à 2 p. 1.000.000.

---

(84) J. H. SHEPARD, *Dak. Agr. Expt. Sta. Bul.*, 1905, 92.

(85) AL. WINTON, *U. S. Dept. Agr. Bur. Chem. Bull.*, 1911, 137, 144.

(86) C. W. MONIER-WILLIAM, *Rept. local. Govt. Bd. (Great-Britain) Health and. Med. Subj.*, N. Jersey, 1912, (73), 10.

De nombreux essais furent effectués en tenant compte de ce résultat. Tous recherchent une gamme colorée étalon, permettant une estimation en carotène de la couleur de la farine.

On sait, par exemple, que Willstätter et Stoll, en 1913 <sup>(87)</sup>, emplèrent une solution de 0,25 % d'alizarine dans le chloroforme ou 0,2 % de bichromate de potassium dans l'eau. Utilisant des solutions de carotène de  $5 \times 10^{-5}$  molécules, soit 0,0268 %, ils trouvaient :

|                                |                                                             |
|--------------------------------|-------------------------------------------------------------|
| 100 mm. solution de carotène = | 101 mm. solution $\text{Cr}^{2+} \text{O}^{7-} \text{K}^2$  |
| 50 mm. solution de carotène =  | 41 mm. solution $\text{Cr}^{2+} \text{O}^{7-} \text{K}^2$   |
| 25 mm. solution de carotène =  | 49 mm. solution $\text{Cr}^{2+} \text{O}^{7-} \text{K}^2$ . |

Mais Palmer, 1922 <sup>(88)</sup>, après avoir passé en revue les différentes méthodes colorimétriques et pratiqué des essais personnels, déclare que les meilleurs résultats sont obtenus en prenant comme étalon des solutions de carotène pur. Il est à remarquer que Arnaud, en 1887 <sup>(89)</sup>, avait déjà utilisé dans ses recherches sur « la carotine » des solutions pures comme liqueurs de comparaison. Malgré ce conseil autorisé, les différents auteurs continuent à rechercher les meilleures solutions étalons. Des discussions passionnées éclatent entre eux sur le choix et la préparation de ces solutions, ainsi que sur le colorimètre le plus efficace, bien que, ainsi que le remarquent E. Canals et E. Cabannes <sup>(90)</sup>, « la loi de Beer-Lambert, qui règle les estimations colorimétriques », ne soit rigoureuse que si la lumière incidente est monochromatique et de même longueur d'onde pour les deux solutions examinées. Cependant elle peut être généralisée par approximation à une lumière polychromatique (lumière blanche), à condition que

---

(87) WILLSTÄTTER et A. STOLL, *Untersuchungen über Chlorophyll. Methoden und Ergebnisse*, Berlin, 1913, p. 1 à 424.

(88) L. S. PALMER, *The carotinoids and related pigments*, Chem. Cat. Co, New-York, 1922, p. 234.

(89) A. ARNAUD, *C. R. Ac. Sc.*, 1887, **104**, 1293.

(90) E. CANALS et E. CABANNES, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1932, **14** (2), 241. E. CABANNES, thèse de doctorat en pharmacie, Montpellier, 1931.

les deux lumières émergentes soient amenées à avoir la même composition spectrale, ce qui exige qu'on ne compare entre elles que deux solutions de la même matière colorante. Le principe du colorimètre doit donc s'énoncer de la façon suivante :

« Lorsque deux solutions d'une même matière colorante, dans un même dissolvant, examinées par transmission à une même lumière incidente, ont même intensité de coloration ou égalité de teinte, les épaisseurs de liquide traversées par la lumière sont inversement proportionnelles aux concentrations respectives de deux solutions. »

Pour n'avoir pas tenu compte de ces conditions, les travaux de Kent-Jones et Herd, en 1927<sup>(91)</sup>, prêtent déjà à la critique. Ils utilisent 10 cc. d'une solution de 0,5 % de nitrate anhydre de cobalt à 10 % dans 100 cc. d'eau distillée. Les comparaisons sont faites à l'aide du colorimètre de Kent-Jones. Bien plus, Visser't Hooft et de Leeuw, en 1928<sup>(92)</sup>, montrèrent que la teinte des solutions employées varie avec le pH. Enfin, le colorimètre de Kent-Jones donne des résultats irréguliers et non comparables à ceux obtenus, par exemple, avec le colorimètre de Duboscq.

De la critique de ces travaux, une impression se dégage : les solutions étalons de comparaison ne conviennent pas au dosage des pigments colorés des extraits de farine; la détermination colorimétrique réclame des conditions bien précises et délicates, qui n'ont pas été observées. Le colorimètre est-il lui-même l'instrument désigné pour une telle étude ? Le travail de Schertz, en 1923<sup>(93)</sup>, paraît devoir encore obscurcir la question. Déjà, en utilisant des solutions de carotène pur et employant les écrans de Lovibond avec un colorimètre de Duboscq, il avait montré qu'il ne fallait pas attendre un résultat précis, ce qui controuve les travaux de

---

(91) J. W. KENT-JONES et C. W. HERD, *Analyst.*, 1927, **52**, 443.

(92) F. VISSER'T HOOFT et J. G. DE LEEUW, *Cereal chemistry*, 1928, **5**, 351.

(93) F. H. SCHERTZ, *J. Agr. Research*, 1923, **26**, 383.

Schepard. Mais ensuite, comparant des deux côtés du colorimètre de Duboscq des solutions de carotène de même concentration, il trouva des différences de 33 %. Aussi Bailey, en 1929 <sup>(94)</sup>, est-il autorisé à s'écrier : « Si les solutions de carotène sont si difficiles à comparer quand les deux tubes du colorimètre contiennent la substance pure, combien la situation devient plus délicate quand on emploie un étalon quelquefois de teinte non satisfaisante. »

#### MESURES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES.

Délaissant les étalons approximatifs de leurs devanciers, ainsi que les dosages colorimétriques, Ferrari et Bailey eurent recours à la méthode spectrophotométrique. Ces auteurs opèrent dans la lumière donnée par une lampe à vapeur de Hg dans la zone de la raie 4.338 Å à l'aide d'un spectrophotomètre de Keuffel et Esser <sup>(95)</sup>. Les liquides à comparer sont placés l'un au-dessus de l'autre dans le champ de l'appareil et identiquement éclairés. Ils sont contenus dans deux tubes, dont l'un reçoit le solvant, l'autre le solvant plus le corps dissous à étudier.

La valeur de l'intensité lumineuse transmise par un milieu qui absorbe la lumière est donnée par la loi de Beer-Lambert qui conduit à la formule :

$$C = \frac{\log \frac{I_0}{I}}{\Sigma d},$$

où la concentration est exprimée en fonction de :

$I_0$  = intensité de la lumière avant l'entrée dans le liquide absorbant;

$I$  = intensité de la lumière transmise;

$\Sigma$  = coefficient d'extinction;

$d$  = épaisseur du liquide.

---

(94) C. G. FERRARI et C. H. BAILEY, *Cereal chemistry*, 1929, **6**, 222.

(95) C. W. KEUFFEL, *J. Oil and Fat. Ind.*, 1925, **2**, 44, et aussi *J. Optical Soc. Am.*, 1925, **41**, 403.

Schertz, ayant mesuré par cette méthode les absorptions de solutions pures de carotène, a donné des courbes de correspondance entre cette absorption et la concentration des solutions. Ferrari et Bailey comparèrent les extraits de farine à ces courbes pour en obtenir la teneur en carotène. Dans ce but, ils étaient obligés de formuler l'hypothèse que le colorant de ces extraits était essentiellement le carotène. Ils se fondèrent sur les travaux de Monier-Williams, déjà rapportés, et enfin comparèrent leurs extraits dans l'éther de pétrole à des solutions de carotène pur, par eux préparé. Leur opinion paraît devoir être critiquée, tout au moins au point de vue qualitatif. Il suffit, en effet, de jeter un regard sur les spectrogrammes qu'ils rapportent (nous regrettons de ne pouvoir les présenter ici, mais leurs clichés, déjà faibles, ne pouvaient supporter une nouvelle reproduction) pour constater que le spectre du carotène s'étend, dans les conditions de leur expérience, de 3.600 Å environ jusqu'à plus de 5.800 Å, dernière limite de leur échelle, présentant vers 4.500 Å et 4.800 Å les bandes caractéristiques de ce corps. Or, l'extrait de farine supposé de même concentration (68 mmg. 0/00), par comparaison spectrophotométrique comme indiqué plus haut, présente une absorption totale à 4.450 Å. Il est évident que, s'il y a du carotène, ce pigment n'est pas le seul colorant présent.

En même temps, nous remarquons, et les auteurs le notent, que les bandes d'absorption situées vers 4.800 Å et vers 4.500 Å subissent un léger décalage sur les petites longueurs d'onde dans le cas des extraits de farine. C'est précisément là un caractère de la xanthophylle (Voir le spectre de la xanthophylle dans l'ouvrage de Willstätter et Stoll) <sup>(96)</sup>. Or, Palmer <sup>(97)</sup> indique comme caractéristique du spectre du carotène dissous dans l'alcool ou l'éther de pétrole que la ligne F

---

(96) WILLSTÄTTER et STOLL, *loc. cit.*

(97) L. S. PALMER, *Carotinoids and related pigments*, Chem. Cat. Co, New-York, 1922, p. 221.

du spectre solaire divise la première bande de ce spectre exactement en deux parties. Il ajoute : « Cette caractéristique de la première bande du carotène peut servir à identifier son spectre parmi celui des autres caroténoïdes. »

La ligne F du spectre solaire passe vers  $485\text{ m}\mu$ . Si nous prenons la moyenne des limites indiquées par Willstätter et Stoll pour la première bande du carotène (bande 1 =  $492 - 478$ ), nous obtenons  $485\text{ m}\mu$ , ainsi que l'indique Palmer. Or, Ferrari et Bailey donnent pour la première bande du spectre des extraits de farine les chiffres  $488-467$ , dont la moyenne est  $477\text{ m}\mu$ , largement décalée par rapport à F.

Palmer, cité par C. H. Bailey <sup>(98)</sup>, constate que, dans un échantillon de son de blé, la xanthophylle constituait la principale fraction et le carotène la plus petite fraction du pigment jaune. Mais Ferrari et Bailey <sup>(99)</sup>, s'appuyant sur la presque insolubilité de la xanthophylle dans l'éther de pétrole, déclarent qu'il n'est pas vraisemblable que ce pigment soit celui du son. Cette opinion, fondée sur la solubilité de la xanthophylle, ne doit pas être retenue, si l'on remarque avec Palmer <sup>(100)</sup> que si la xanthophylle cristallisée est presque insoluble dans l'éther de pétrole, elle est, au contraire, à l'état amorphe ou en mélange avec des lipoides, ce qui est le cas présent, parfaitement soluble dans ce solvant. Ferrari et Bailey notent ensuite que les dosages spectrophotométriques du carotène et de la xanthophylle donnent peu de différence par suite de l'absorption très voisine de ces corps. Au point de vue de l'étude de la couleur de la farine ou de ses extraits, cette remarque est justifiée; elle ne l'est pas si on cherche à connaître la véritable nature des pigments colorés présents dans la farine.

---

(98) C. H. BAILEY, *The chemistry of wheat flour*, Chem. Cat. Co, New-York, 1923, p. 198.

(99) FERRARI et BAILEY, *Cereal chemistry*, 1929, 6, 237.

(100) L. S. PALMER, *Carotinoids and related pigments*, Chem. Cat. Co, New-York, 1922, p. 223.

## ETUDE SPECTROSCOPIQUE DES PIGMENTS.

Cette étude ayant acquis, ainsi que nous l'exposons plus loin, un grand intérêt physiologique, nous avons entrepris l'examen des pigments de la farine qualitativement, à l'aide d'un spectrographe Zeiss à réseau pour le visible et optique de quartz et prisme de Cornu pour l'invisible; quantitativement, avec le photomètre graduel de Pulfrich, construit par Zeiss. Ces appareils avaient été mis à notre disposition par le docteur Sellier, professeur d'hydrologie à la Faculté de Médecine et de Pharmacie de Bordeaux. Mais la retraite de ce professeur nous força à interrompre ces recherches. Grâce à M. Mercier, professeur de physique à la Faculté des Sciences de Bordeaux, auquel nous exprimons notre vive reconnaissance, nous avons pu montrer que la coloration des extraits de farine et, partant, de la farine, ne participe pas du seul carotène ou même du carotène et de la xanthophylle réunis.

TECHNIQUE OPÉRATOIRE. — L'appareil dont nous avons pu enfin disposer est un spectroscopie de Hilger à déviation constante, malheureusement sans optique de quartz et sans chambre photographique. Nous avons dû nous borner à une étude sommaire dans le visible. L'instrument était fréquemment étalonné sur la raie D du sodium. Le système d'éclairage par arc au charbon, courant continu, était maintenu à une valeur aussi fixe que possible. Tous les essais furent faits dans une cuve à faces parallèles, sous une épaisseur de 48 millimètres. La première colonne du tableau IV porte sous le nom de concentration la teneur en grammes d'extrait pour 4-litre de solvant (celui-ci est l'éther éthylique).

Les chiffres en italique indiquent des raies de faible intensité; au contraire, les chiffres en caractères gras caractérisent les très fortes absorptions. Les essais ont porté sur les diverses farines d'une même mouture, provenant, ainsi que nous l'avons déjà expliqué, des différentes assises du grain de blé. Si l'on compare les résultats obtenus aux spectres de la

chlorophylle donnés par Willstätter et Stoll<sup>(101)</sup>, il est aisé de voir que les extraits de farine contiennent de la chlorophylle, particulièrement la chlorophylle *a*. Cette substance augmente à mesure que les farines se rapprochent de la périphérie et de nouvelles bandes caractéristiques de ce corps apparaissent dans les extraits des basses farines. Le passage (9° C.) contenant de l'huile provenant du germe est aussi riche en chlorophylle. Au contraire, les farines de tête pourraient en être dépourvues si le jeu de la mouture ne leur incorporait pas mécaniquement les liquides colorés venant d'autres assises du grain. Cependant, elles absorbent les rayons de petites longueurs d'onde plus que les basses farines et paraissent ainsi plus jaunes que celles-ci. Les farines panifiables provenant du mélange des divers passages farineux participent aux qualités des composants.

En même temps, l'absorption totale vers le violet, qui débute dans la majorité des cas de nos extraits vers 515 m $\mu$  et vers 450 m $\mu$  (à la concentration de 0 mg. 68 de pigment par litre) dans les expériences de Bailey, plaque n° 1, montre bien que le carotène n'est pas le seul caroténoïde présent. En conclusion, la couleur des extraits de la farine de froment nous paraît être due :

- a) à la chlorophylle;
- b) au carotène;
- c) à la xanthophylle,

et vraisemblablement à divers caroténoïdes.

---

(101) WILLSTATTER et STOLL, *loc. cit.*

TABLEAU IV

| FARINE                               | CONCENTRATION | EXTINCTION | 1 <sup>re</sup> BANDE | 2 <sup>e</sup> BANDE | 3 <sup>e</sup> BANDE | EXTINCTION TOTALE |                          |
|--------------------------------------|---------------|------------|-----------------------|----------------------|----------------------|-------------------|--------------------------|
| 1 <sup>o</sup> C .....               | 480           | 728        | 675 661               | —                    | —                    | 437               | —                        |
| 3 <sup>o</sup> C .....               | 486           | 728        | 675 662               | —                    | —                    | 437               | Extraits                 |
| 7 <sup>o</sup> C .....               | 334           | 729        | 679 655               | —                    | —                    | 514               | —                        |
| 9 <sup>o</sup> C .....               | 325           | 731        | 680-653               | 610                  | 535                  | 515               | Farine de blés exotiques |
| 10 <sup>o</sup> C .....              | 380           | 727        | 684-645               | 615-600              | 535                  | 517               | —                        |
| 14 <sup>o</sup> C .....              | 535           | 727        | 685-645               | 618-600              | 540                  | extinct. totale   | —                        |
| 15 <sup>o</sup> C .....              | 415           | 727        | 685-645               | 618-600              | 541                  | —                 | —                        |
| 1 <sup>o</sup> C .....               | —             | 715        | 677-660               | —                    | 535                  | —                 | —                        |
| 9 <sup>o</sup> C .....               | —             | —          | 683-659               | 610                  | 538                  | —                 | —                        |
| Farine panifiable 72 <sup>o</sup> /o | —             | 723        | 670-641               | —                    | 532                  | —                 | Huiles                   |
| 9 <sup>o</sup> C (1928) .....        | —             | 720        | 682-649               | 610                  | 536                  | extinct. totale.  | —                        |
| 4 <sup>o</sup> C .....               | 33            | 733        | —                     | —                    | —                    | 497               | Extraits                 |
| 5 <sup>o</sup> C .....               | 78            | 713        | 669                   | —                    | —                    | 514               | —                        |
| Farine panifiable 1932               | 92            | 728        | 672-658               | —                    | —                    | 515               | Farine de blés indigènes |
| Farine panifiable 1933               | 472           | 723        | 670-648               | —                    | —                    | 512               | —                        |
| Germe .....                          | 292           | 715        | 672-658               | —                    | —                    | 517               | —                        |

## Etat actuel de la question.

Ces résultats ont été obtenus en 1933. Depuis, Ferrari, en 1934 <sup>(102)</sup>, dans une étude sur l'estimation colorimétrique de la couleur de la farine, a fait une allusion à un travail spectrophotométrique, non publié, qui lui aurait montré la présence de la chlorophylle et de ses produits de décomposition dans les extraits.

Bowden et Moore en 1933 <sup>(103)</sup>, ont isolé la xanthophylle de l'huile de germe de blé.

(102) C.-G. FERRARI et A.-B. CROZE, *Cereal chemistry*, 1934, **11**, (5), 512.

(103) F.-P. BOWDEN et T. MOORE, *Nature (Londres)*, 1933, **132**, 204.

Enfin Markley et Bailey, en 1935 <sup>(104)</sup>, ont fait une étude approfondie des pigments solubles dans une essence de pétrole. En combinant les lavages par l'alcool méthylique et les extractions à l'éther éthylique, ils parviennent à séparer des fractions colorées, qui permettent, par l'étude de leur spectre d'absorption, de caractériser le *carotène*, la *xanthophylle*, la *tricine* (matière colorante flavonique jaune isolée par Anderson, 1931) <sup>(106-107)</sup>; le résidu contiendrait des pigments flavoniques. Au cours de ces séparations, les auteurs ont obtenu une matière brunâtre difficilement soluble et de nature inconnue. Pour notre part, en cherchant à débarrasser l'insaponifiable d'une huile de farine des stérols contenus, nous avons obtenu une semblable matière brune, insoluble dans l'alcool, même bouillant, mais soluble ensuite dans l'éther, qu'elle colore en jaune rouille.

Nous n'avons pas identifié ce pigment. Il existe en petite quantité, et seule la quantité de 1 kilo d'huile saponifiée dans ces essais (qui seront ultérieurement publiés) a pu nous permettre de séparer ce constituant de l'insaponifiable.

Markley et Bailey obtiennent encore un dernier pigment jaune, qu'ils ne peuvent identifier.

(104) M.-C. MARKLEY et C.-H. BAILEY, *Cereal chemistry*, 1935, **12**, (1), 33.

(105) J.-A. ANDERSON et A.-G. PERKIN, *J. Chem. Soc.*, 1931, **5**, 2624.

(106) J.-A. ANDERSON, *Can. J. Research*, 1932, **7**, 285.

## CAROTENE ET VITAMINE A DANS LES FARINES DE FROMENT

---

Si nous avons particulièrement insisté sur les conditions de présence du carotène dans l'extrait des farines, c'est que ce dernier corps — d'après les recherches de Steenbock <sup>(107)</sup>, Von Euler <sup>(108)</sup> et leurs collaborateurs, Moore <sup>(109)</sup>, Kawakami et Kimmi <sup>(110)</sup> au Japon, Drummond <sup>(111)</sup>, Javillier <sup>(112)</sup>, Van Stolk, Guilbert, Penau, Simonnet <sup>(113)</sup> — a été reconnu comme jouant dans l'organisme animal le rôle de vitamine de croissance et antixerophtalmique, la vitamine A.

### Propriété physiologique du carotène.

C'est à un biologiste américain, Steenbock, que l'on doit l'idée première d'associer carotène et vitamine A. Cependant que Palmer et Kempster, en 1919 <sup>(114)</sup>, avaient montré la possibilité d'élever normalement des poulets avec des

---

(107) H. STEENBOCK et P.-W. BOUTWELL, *J. Biol. Chem.*, 1920, **42**, 131.

(108) VON EULER und P. KARRER, *Helv. Chem. Acta*, 1929, **12**, 278; VON EULER, KARRER und M. RYDHON, *Ber. Chem. Ges.*, 1929, **6**, 2443.

(109) E. MOORE, *Biochem. J.*, 1929, **23**, 803, 1267.

(110) KAWAKAMI et KIMMI, *Proc. Imp. Acad., Tokio*, 1929, **5**, 213.

(111) DRUMMOND, *Biochem., J.*, 1919, **13**, 95; *Chem. Indust.*, 1930, **40**.

(112) JAVILLIER, *Bull. Soc. chem. biol.*, 1930, **12**, 554, 709; JAVILLIER et EMERIQUE, *C. R. Acad. Sc.* 1930, **190**, 663.

(113) VAN STOLK, GUILBERT, PÉNAU, SIMONNET, *Bull. Soc. chem. biol.*, 1917, **13**, 616.

(114) L. PALMER et KEMPSTER, *J. Biol. chem.*, 1919, **39**, 299. Voir aussi même publication, p. 313 et 331.

nourritures privées de caroténoïdes, Drummond, en 1919 <sup>(115)</sup>, essayant le carotène cristallisé à la dose de 0,003 % de la ration dans l'alimentation des rats albinos souffrant d'une carence en facteur A, conclut à l'inactivité de ce produit. Steenbock et ses collaborateurs <sup>(116)</sup> montrent dans une série d'articles la corrélation existant entre la pigmentation des caroténoïdes et la vitamine A.

En 1920, Steenbock, Sell, Nelson et Buell <sup>(117)</sup> déclarent que du « carotène de point de fusion constant, recristallisé un grand nombre de fois, a toujours permis la croissance des rats dont le développement avait été entravé par une carence en vitamine lipo-soluble ». Malgré cette expérience, ils concluent de façon étonnante : « En dépit de ceci, il n'y a pas moyen de supposer que la vitamine lipo-soluble soit nécessairement un pigment. » Drummond et Coward, en 1921 <sup>(118)</sup>, trouvent que la synthèse de la vitamine A est associée à la formation de la chlorophylle. En 1922, l'idée prévaut que le carotène ne joue pas un rôle physiologique. Elle est ainsi exprimée par Palmer <sup>(119)</sup> : « L'absence complète de caroténoïde dans les sécrétions de certains animaux, et leur absence presque complète chez certains autres, même dans le cas d'une nourriture riche en pigments caroténoïdes, fournit une base suffisante pour rejeter la théorie que les caroténoïdes exercent une fonction physiologique dans la vie animale. » Javillier et ses collaborateurs en 1924 <sup>(120)</sup>, étu-

---

(115) J.-C. DRUMMOND, *Biochem. J.*, 1919, **13**, 81.

(116) H. STEENBOCK, *Sciences N. S.*, 1919, **50**, 352.

(117) H. STEENBOCK et E.-G. CROSS, *J. Biol. Chem.*, 1919, **40**, 50; H. STEENBOCK, SELL, E.-M. NELSON, M.-V. BUELL, *Proc. Ann. Soc. Biol. Chem.*, déc. 1920, et *J. Biol. Chem.*, 1921, **46**; H. STEENBOCK, P.-W. BOUTVEL et H. SELL, *J. Biol. Chem.*, 1921, **47**, 303.

(118) DRUMMOND et COWARD, *Biochem. J.*, 1920, **44**, 668, rapporté par PALMER, *Carotinoids and related pigments*, p. 271.

(119) PALMER, *Carotinoids and related pigments*, Chem. Cat. Co., 1922, p. 268.

(120) M. JAVILLIER, P. BAUDE, LÉVY-LAJEUNESSE, *C.-R.*, 1924, **179**, 998, et JAVILLIER, *Ann. bras. et distill.*, 1921 (3), 69.

dient le phytol, alcool non saturé  $C^{20}H^{40}O$ , rentrant dans la composition de la chlorophylle, et ne purent l'assimiler au facteur A. Mais en 1923, Takahashi et Kawakami<sup>(121)</sup> isolèrent de l'huile de foie de morue une substance incolore, oxygénée, qui se comportait comme la vitamine A<sup>(122)</sup> et lui donnèrent le nom de *biostérine*.

Cependant, Shimizu et Hatakagama<sup>(123)</sup> attribuent l'activité à de l'huile de foie de morue à un corps incolore, le *vitostérol*,  $C^{27}H^{40}O^2$ . C'est alors que Von Euler et Steffenburg, en 1928<sup>(124)</sup>, constatèrent que le sérum de bœuf peut exercer une action notable sur la croissance; cherchant la substance active de ce sérum, Euler et ses collaborateurs<sup>(125)</sup> en retirèrent du carotène qui se montra doué d'un pouvoir vitamique certain. Javillier et Mlle Emérique, en 1930<sup>(126)</sup>, firent connaître successivement : 1° que du carotène d'épinard est doué d'activité vitamique A; 2° que du carotène très pur fondant à 185° (bloc de Maquenne) possédait encore cette activité. Van Stolk, Guilbert, Penau, Simonnet, en 1931<sup>(127)</sup>, montrèrent que le carotène hautement purifié — P. F. = 192° (bloc de Maquenne) était actif chez le rat à la dose de 0 mg. 002 par jour.

Enfin les divergences de vues entre ces auteurs et Drummond furent supprimées quand on s'aperçut, grâce aux travaux de Moore, de Hume et Smedley Mac Lean<sup>(128)</sup>, enfin Drummond lui-même<sup>(129)</sup>, que l'*oléate d'éthyle*, support du carotène dans les expériences de Drummond et ses collaborateurs, annihilait rapidement l'activité A du carotène.

---

(121) K. TAKAHASHI, *J. Chem. Soc. J.*, 1922, **43**, 828.

(122) K. TAKAHASHI et KAWAKAMI, *J. Chem. Soc. Jap.*, 1923, **4**, 890.

(123) T. SHIMIZU et T. HATAKAGAMA, *Zeits. f. Physiol. Chem.*, 1929, **182**, 56.

(124) VON EULER et STEFFENBURG, *Zeits. f. Physiol. Chem.*, 1928, **175**, 38.  
EULER et HELLSTROM, *Svensk. Kem. Tidskr.*, 1928, **40**, 242, 256 et *Biochem. Zeits*, 1928, **203**, 370.

(125) JAVILLIER, *Bull. Soc. biol.*, 1930, **12**, 354.

(126) JAVILLIER et EMERIQUE, *C. R. Ac. Sc.*, 1930, **190**, 635.

(127) VAN STOLK, GUILBERT, PÉNAU, SIMONNET, *Bull. Soc. biol.*, 1931, **13**, 630.

(128) HUME et SMEDLEY MAC LEAN, *The Lancet*, 1930, **1**, 290.

(129) J.-C. DRUMMOND, *Chem. Indust.*, 1930, **49**, 291.

## La vitamine A.

Le carotène se montrait donc lié d'une façon constante à la vitamine A, mais n'est pas (les travaux des chimistes japonais susmentionnés le prouvent) la vitamine A elle-même.

En outre, Kuhn et Grundmann <sup>(130)</sup> viennent de découvrir un caroténoïde de formule,  $C^{40}H^{56}O$ , la *cryptoxanthine*, dont les propriétés de vitamine A seraient indiscutables.

Au sujet de l'activité possible des caroténoïdes, il faut se souvenir que Euler <sup>(131)</sup> avait précisé que si le carotène n'était pas le seul caroténoïde qui produit des effets physiologiques, il ne peut être remplacé par aucun des autres caroténoïdes comme facteur de croissance.

Cependant, Mme Randoin et Netter <sup>(132)</sup> seraient assez portés à revenir de cette décision et attribueraient volontiers un rôle aux caroténoïdes oxygénés dans les processus de croissance.

Le trichlorure d'antimoine donne une réaction colorée avec le carotène et la vitamine A (insaponifiable d'huile de foie de morue en solution chloroformique). Moore <sup>(133)</sup> a montré, confirmant les travaux de Von Euler, que le spectre d'absorption de la coloration bleue due au carotène est caractérisé par une bande à  $590\text{ m}\mu$ , cependant que celui de la vitamine A dans les mêmes conditions présente une bande d'absorption de  $608$  à  $612\text{ m}\mu$ . Morton <sup>(134)</sup>, précise que dans l'ultra-violet la vitamine A isolée de l'huile de foie de morue donne une bande d'absorption très nette à  $328\text{ m}\mu$ . Von Euler <sup>(135)</sup> dit que « le carotène dissous dans  $\text{CHCl}_3$  donne, dans les mêmes conditions, une bande à  $345\text{ m}\mu$ . La  $\beta$ -ionone

---

(130) R. KÜHN et C. GRUNDMANN, *Bec. Chembes*, 1933, **66**, 1746.

(131) H. VON EULER, *Bull. Soc. chem. biol.*, 1932, **41** (6), 839.

(132) MME L. RANDOIN et NETTER, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1934, **46** (4), 587.

(133) T. MOORE, *Biochem. J.*, 1930, **24**, 692.

(134) R.-A. MORTON, M. HEIRON and A. THOMPSON, *Biochem. J.*, 1931, **25**, 20.

(135) V. EULER, *Bull. Soc. biol.*, 1932, **44** (6), 841.

montre une large bande à  $294\text{ m}\mu$  influencée par l'absorption de cétone (maximum,  $273\text{ m}\mu$ ). La bande d'absorption de la vitamine A à  $328\text{ m}\mu$  et la bande du carotène à  $345\text{ m}\mu$  sont probablement dues au noyau de la  $\beta$ -ionone, et même la bande de  $590\text{ m}\mu$  du complexe avec  $\text{Cl}^3\text{Sb}$  est due à la  $\beta$ -ionone : elle disparaît avec ce noyau. L'intensité de cette absorption de la vitamine A est parallèle à l'effet vitamini-que des substances contenant les vitamines A ». Cette assertion de Von Euler, appuyée sur les travaux de Miss Coward, paraît controuvée par les travaux de R.-J. Norris<sup>(136)</sup>, qui n'admet que l'effet biologique pour donner une idée juste de la teneur en vitamine A d'un produit essayé. D'après cet auteur, les essais colorimétriques et spectrophotométriques, qui concordent généralement entre eux, n'ont pas corrélation exacte avec l'essai physiologique.

En outre, dans les réactions colorées de l'insaponifiable d'extraits de foies de rats carencés en facteur A, puis guéris par du carotène, la bande  $279\text{ m}\mu$  du carotène n'apparaît pas; la bande  $345\text{ m}\mu$  de la vitamine A est présente [Capper<sup>(137)</sup>, 1930]. L'organisme animal paraît ainsi capable de faire la synthèse de la vitamine A à partir du carotène. D'après Olcott et Mac Cann<sup>(138)</sup>, cette transformation serait de nature enzymatique et pourrait être réalisée *in vitro* par macération de carotène avec des fragments ou des extraits aqueux de foie.

Von Euler<sup>(139)</sup>, opérant dans ces conditions, n'a obtenu que des résultats négatifs et attribue la transformation du carotène en vitamine A, à une action prépondérante du « sang circulant » qui ne prend part à la réaction que dans l'organisme vivant; mais il obtient des résultats positifs avec du

---

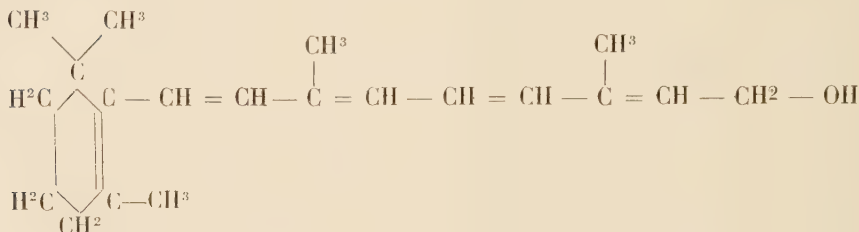
(136) R.-J. NORRIS, *Bul. of. Basic Sc. Research*, University of Cincinnati, 1931, 3 (4), 249.

(137) N.-S. CAPPER, *Biochem. J.*, 1930, 24, 980.

(138) OLCOTT et MAC CANN, *J. biol. chem.*, 1931, 94, 187.

(139) VON EULER, *Bull. Soc. biol.*, 1932, 14 (6), 844.

carotène et du sérum de poule<sup>(140)</sup>. Le carotène et la vitamine A paraissaient donc distincts, et Karrer, Morf et Schopp<sup>(141)</sup> proposèrent pour la vitamine A la formule  $C^{20}H^{30}O$ , qu'ils exprimèrent par la formule développée suivante :



C'est donc un alcool primaire; les éthers (acétique, paroxybenzoïque) ont été préparés; les cinq doubles liaisons rendent possibles plusieurs isomères; nous retrouvons le noyau de la B-ionone. En fait, la vitamine A paraît être un demi-carotène, allié à un groupe hydroxyle, ce que l'on peut schématiser, ainsi que l'indique R. Netter<sup>(142)</sup> :



Le corps a été obtenu, à l'état pur, à partir des foies de poissons de mer européennes par Karrer et ses collaborateurs<sup>(143)</sup>. Il suffit de 0 γ 1 (un dixième de millièème de milligramme) pour qu'un rat dont le poids est stationnaire reprenne sa croissance normale<sup>(144)</sup>.

Quoi qu'il en soit, c'est bien aux termes colorés de l'insaponifiable que les extraits étherés des farines doivent l'activité biologique, que nous allons préciser.

(140) VON EULER, *Medical Journal*, 27 juin 1931.

(141) KARRER, R. MORF, K. SCHOPP, 1931, **14**, 1036, 1431.

(142) R. NETTER, *Bull. Soc. biol.*, 1932, **14**, 1356.

(143) KARRER, EULER et SCHOPP, *Helv. Chem. Acta*, 1932, **15**, 493.

(144) KARRER, MORF, SCHOPP, *Helv. Chem. Acta*, 1931, **14**, 1036.

## Etude de l'activité A de l'huile de farine de froment.

PRÉPARATION DE L'EXTRAIT. — Les extraits sont préparés en épuisant par l'éther éthylique une farine panifiable de taux d'extraction de 71 %. Le solvant fut chassé par distillation dans l'azote et l'extrait conservé en ampoules dans le vide.

CHOIX ET PRÉPARATION DES ALIMENTS DE CARENCE. — Le rat fut choisi comme animal d'expérience et reçut la ration suivante :

|                             |       |
|-----------------------------|-------|
| Caséine purifiée .....      | 13    |
| Levure de bière sèche ..... | 4     |
| Huile d'arachides .....     | 15    |
| Fécule .....                | 57    |
| Papier-filtre .....         | 7     |
| Matières minérales .....    | 4     |
|                             | <hr/> |
|                             | 100   |

La caséine du commerce retient des quantités notables de facteur A. Pour la débarrasser de cette présence, nous avons eu recours à l'oxydation par l'air à température assez élevée, méthode déjà employée par Drummond et Coward<sup>(145)</sup>. Nous avons étendu la caséine en couche mince sur des plaques de tôle qui furent introduites dans un four de boulanger. La température de 110-120° fut maintenue pendant vingt-quatre heures, cependant que le renouvellement de l'air était par le tirage des « ouras ». Nous reconnaissons avec Randoïn et Simonnet<sup>(146)</sup> que c'est là une méthode brutale qui peut provoquer des transformations inconnues. Cependant, ainsi que nous l'indiquerons par la suite, nous avons vérifié par des expériences de contrôle que cette caséine, ainsi privée de facteur A, n'exerçait pas d'action empêchante sur l'action de ce facteur apporté en supplément dans la ration.

---

(145) DRUMMOND et COWARD, *Biochem. J.*, 1920, **14**, 661.

(146) RANDOÏN et SIMONNET, *La question des vitamines*, p. 52, Presses universitaires, Paris, 1917.

Cette constatation nous a fait persister dans la purification de la caséine par oxydation du facteur A contenu et renoncer aux méthodes qui utilisent l'épuisement par l'alcool comme trop longues et trop onéreuses. L'huile d'arachide, employée comme source de lipides dans notre ration, avait été, au début d'expériences préliminaires, chauffée pendant deux heures à une température de 130°. Nous avons renoncé par la suite à cette pratique, des essais comparatifs avec et sans chauffage nous ayant donné les mêmes résultats.

La fécule fut utilisée telle que fournie par le commerce.

La levure de bière du mélange Javillier fut remplacée par une levure de boulangerie à la dose de 4 grammes de substance sèche % de ration. Les lipides de la levure contiennent une petite quantité de facteur A (Luce et Mac Lean), mais cette quantité est négligeable si on considère la levure totale [Drummond (147), Osborne et Mendel (148)]. Le mélange salin était ainsi constitué :

|                                   |       |
|-----------------------------------|-------|
| Chlorure de sodium.....           | 0,173 |
| Sulfate de magnésie anhydre ..... | 0,266 |
| Phosphate monosodique .....       | 0,347 |
| Phosphate dipotassique .....      | 0,954 |
| Phosphate monocalcique .....      | 0,540 |
| Lactate de calcium.....           | 1,300 |
| Citrate ferrique .....            | 0,118 |

Pour 100 grammes de ration.

C'est la formule n° 185 de Mac Collum et Davis (149). Nous avons ajouté des traces d'iodure de potassium. Les rats, bien que peu sensibles à la carence en facteur C, recevaient hebdomadairement le jus d'un demi-citron par quatre animaux, quantité négligeable par rapport au facteur A qui peut être contenu (la question est controversée pour les faibles doses) et à l'acidité apportée.

Les divers éléments de la ration étaient très soigneuse-

(147) H. C. DRUMMOND, *Biochem. J.*, 1917, **11**, 235.

(148) T. B. OSBORNE et L. B. MENDEL, *J. Biol. Chem.*, 1921, **45**, 377.

(149) E. V. Mc. COLLUM et M. DAVIS, *Biol. Chem.*, 1914, **19**, 245.

ment mélangés et l'addition d'huile permettait d'en faire une pâte commode à manipuler et à distribuer. Cependant, les rats, ainsi que le note Alquier <sup>(150)</sup>, ont des préférences alimentaires très marquées et, malgré le soin apporté au mélange, ces animaux triaient les fragments de levure et les consommaient de préférence. Cette levure fut alors délayée avec un peu d'eau de manière à former une pâte, qui, mélangée au reste des aliments, fournit un ensemble impossible à trier mécaniquement.

L'eau de boisson est en permanence à la disposition des sujets, au moyen d'abreuvoirs en verre à niveau constant.

CONTRÔLE DE L'EFFICACITÉ DU RÉGIME. — Avant de commencer les expériences sur le rôle biologique de l'huile de blé, nous avons tenu à contrôler :

- a) l'influence du régime sur la croissance des animaux;
- b) sa spécificité en tant que déficience en facteur A.

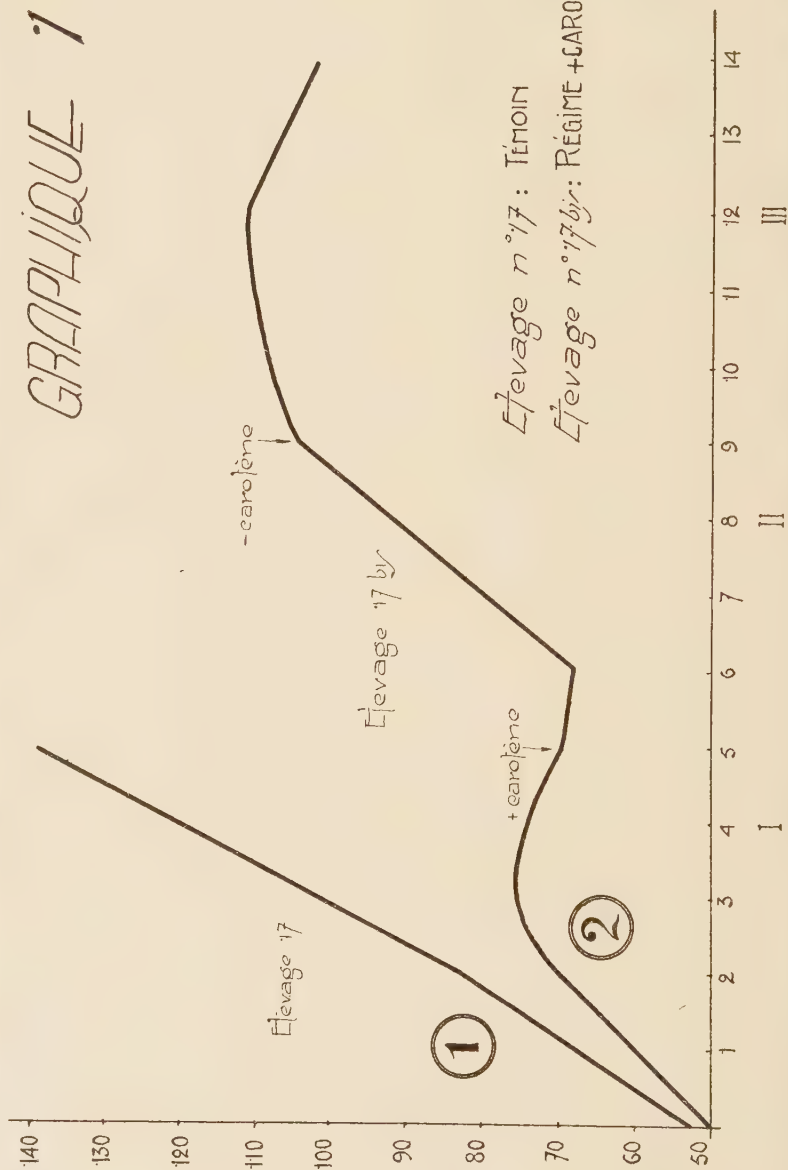
Une vingtaine d'animaux de sexe mâle, du poids moyen de 50 grammes, furent répartis par quatre dans les cages d'expérience et reçurent le régime d'essai. En même temps, quatre rats de même sexe furent séparés et nourris d'un régime varié contenant abondamment le facteur A apporté dans la ration par de la carotte pulpée.

La courbe n° 1 traduit le développement normal des animaux témoins, cependant que les animaux carencés, ayant continué à croître jusqu'à 75 grammes d'une façon naturelle, commencèrent à perdre du poids et tombèrent à 69 grammes; à ce moment, on introduisit dans la ration de l'huile d'arachides tenant en solution du carotène pur. Cette expérience étant entreprise à titre purement qualitatif, le pourcentage de carotène ainsi absorbé ne fut pas mesuré. Les animaux reprirent rapidement du poids et leur croissance redevint normale, ainsi qu'il est exprimé par la courbe n° 2, graphique I.

---

(150) ALQUIER, *Bull. Soc. hyg. aliment.*, 1927, **15**, (2), 63.

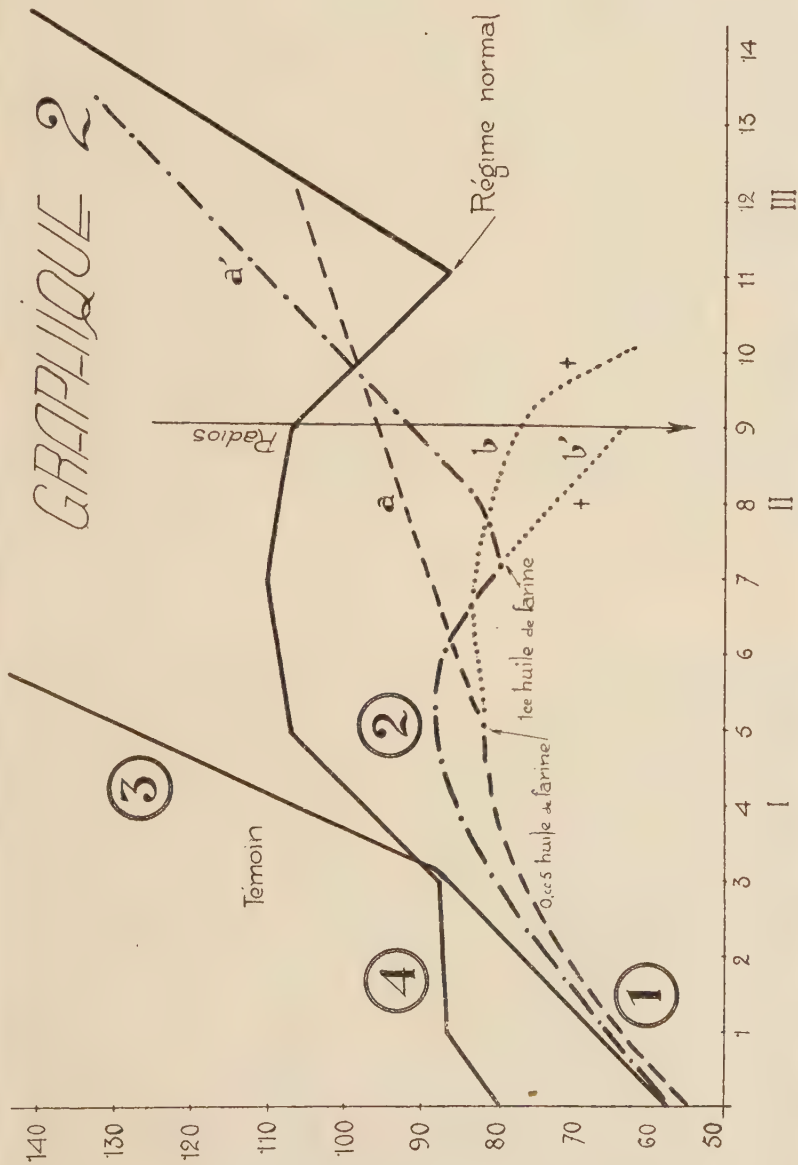
# GRAPHIQUE 7



Elevage n°17 : Témoin

Elevage n°17 bis: Régime + CAROTÈNE

# GRAPHIQUE 2



Les conséquences de cette expérience sont les suivantes :

- a) Le régime entraîne une chute nette de croissance;
- b) La reprise de croissance est obtenue par l'introduction de carotène dans la ration.

Le régime adopté est donc favorable à une étude expérimentale du facteur A des extraits de farine.

#### EXPÉRIENCES SUR L'EXTRAIT DES FARINES DE FROMENT.

En possession d'un régime convenable, les expériences proprement dites sur l'extrait des farines de froment furent alors entreprises. Cinquante rats, choisis comme précédemment, furent isolés en dix cages. Les essais portèrent :

a) Sur un extrait frais préparé et conservé, ainsi qu'il est dit précédemment;

b) Sur deux extraits préparés dans les mêmes conditions, l'un en 1928, l'autre en 1931, mais conservés dans l'obscurité en flacons pleins et bien bouchés. Ces deux extraits étaient fortement rances. Les expériences ont eu lieu en 1933.

*Niveau carentiel.* — Les rats soumis au régime carencé en facteur A continuent à croître normalement pendant deux ou trois semaines, puis diminuent sensiblement de poids; la courbe représentative de leur accroissement s'infléchit et tend à décrire un palier plus ou moins long suivant les individus, mais assez constant quand on compare les résultats par moyenne de cages; enfin survient une chute brusque rapide et continue (courbe n° 1, graphique II).

En même temps, l'aspect extérieur des animaux a fortement changé: La démarche est devenue saccadée, traînante; les rats hésitent à grimper aux parois verticales de la cage; leurs oreilles apparaissent comme décollées, décolorées, diaphanes. Les poils se hérissent, les animaux tremblent, se replient sur eux-mêmes, comme s'ils avaient froid, malgré

PLANCHE III



PHOT. 1. — Rat carencé en facteur A.



PHOT. 2. — Rat guéri par addition d'huile de blé au régime.



la température constante, dans l'attitude que met bien en évidence la phot. n° 1, planche III. Leurs yeux présentent les troubles et les lésions de la xérophtalmie <sup>(151)</sup>, caractérisée par un boursofflement des paupières, un suintement continu, puis l'occlusion des yeux; enfin peut survenir la cécité complète par fonte du globe oculaire; quelquefois, la mort du sujet interrompt ce processus. Des chiffres très divers ont été rapportés au sujet de cette affection sur les rats carencés en facteur A (Bulley, 2 %; Ernet, 99 %). Tous nos rats ont été atteints de xérophtalmie, mais à des degrés très différents, allant du simple gonflement simplement purulent des paupières à la disparition totale du globe oculaire. Elle est toujours survenue au moment de la régression du poids des sujets.

Enfin les animaux firent preuve d'un appétit ralenti; ils souffrent d'une abondante diarrhée. Chez le mâle, l'atrophie des testicules est à noter. Dans cette période de dépression, les maladies bactériennes ou pulmonaires sont à redouter, et si de grandes précautions ne sont pas prises, l'élevage peut être décimé en quelques jours.

La courbe n° 1, graphique I, montre une courbe de poids en régime carencé avec reprise de croissance provoquée par le carotène. La courbe n° 1, graphique II, montre en (a) la reprise provoquée par l'huile de blé, cependant que la fraction (b) est relative à des animaux maintenus au régime incomplet.

La croix marque le début des décès.

*Intervention curative.* — A quel moment convient-il d'intervenir pour tâcher d'arrêter les processus de ces phénomènes morbides et chercher à obtenir une reprise de la croissance ?

Certains auteurs, comme Sherman et Munsell <sup>(152)</sup>, préconisent l'intervention quand la courbe des poids paraît s'être

---

(151) LECOCQ, *Les aliments et la vie*, p. 80, Vigot, édit., Paris, 1929.

(152) H. C. SHERMAN et H. E. MUNSELL, *J. Am. Chem. Soc.*, 1923, **47**, 1639.

stabilisée pendant une huitaine de jours. Deux objections sont à formuler :

a) La simple cessation de croissance sans perte de poids marquée est souvent le fait d'une anomalie étrangère à la marche générale de l'expérience; elle est quelquefois suivie d'une reprise de la croissance des animaux.

La courbe n° 4 du graphique II montre l'exemple d'une stabilisation de la croissance en régime carencé A qui a duré deux semaines. Elle est suivie d'une reprise sans que le régime ait été modifié en quoi que ce soit.

b) Au contraire, en sept ou huit jours, des différences importantes peuvent se produire et la courbe être revenue rapidement déclinante. Cette objection est formulée par Javillier <sup>(153)</sup>; elle nous semble justifiée surtout dans le cas d'animaux jeunes, mais dans nos expériences nous avons presque toujours constaté des paliers d'une longueur telle qu'ils permettaient l'intervention bien avant la chute brusque des poids. Cependant, la courbe n° 2 du graphique II montre que la stabilisation des poids ne s'est guère maintenue que huit jours. La courbe est aussitôt après rapidement décroissante.

Le contraire a eu lieu dans la courbe n° 1, graphique II.

Javillier, Baude, Lévy-Lajeunesse <sup>(154)</sup>, proposent de fixer le point de départ au moment où l'animal a perdu 10 % du poids maximum atteint par lui. Javillier et Mlle Emérique <sup>(155)</sup> remarquèrent que cette façon de procéder n'est pas parfaite et « qu'attendre que les animaux aient perdu 10 % de leurs poids, c'est laisser s'intensifier certains phénomènes pathologiques (xérophtalmies, troubles respiratoires, infections diverses), les animaux sont en moins bon état que quelques jours plutôt et l'on est en droit de penser que « l'égalité de la chute de poids n'a pas nécessairement pour corollaire l'égalité de l'état physiologique ».

---

(153) JAVILLIER et Mlle EMERIQUE, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1931, **13**, 772.

(154) JAVILLIER, BAUDE, LÉVY-LAJEUNESSE, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1925, **7**, 831.

(155) JAVILLIER et Mlle EMERIQUE, *loc. cit.*, p. 772.

Ayant essayé de satisfaire à cette condition, nous avons constaté qu'il nous était difficile d'y parvenir. L'élevage n° 16 comprenant cinq rats parvenus au poids de 88 grammes commença à décliner rapidement et atteignit en trois semaines le poids de 80 grammes, soit une perte de 9 %, mais les rats présentaient alors une santé si misérable que la mort de deux individus survint aussitôt et que le traitement curatif appliqué aux trois survivants ne put leur assurer une sensible reprise de croissance.

*Résultats de la cure.* — Dans les expériences que nous rapportons, nous avons adopté :

- 1° l'intervention au bout d'une semaine de palier sensiblement horizontal (courbe n° 1, graphique II), comme Sherman et Munsell;
- 2° l'intervention en période décroissante après une perte d'environ 3 % (courbe n° 2, graphique II).

On remarquera que, dans le premier cas, la courbe des animaux témoins continue son palier pendant quelque temps. Au moment convenable, ainsi fixé, nous avons introduit l'extrait de farine de froment en le mélangeant à une certaine quantité de la ration, et préparant ainsi une pâte épaisse. Pour être sûr des quantités absorbées, cette pâte fut donnée seule, le reste de la ration n'étant apporté qu'ensuite, quand les animaux avaient ingéré la totalité du remède. En opérant à des heures très régulières, il n'y a aucune difficulté à faire absorber librement et rapidement la portion alimentaire. D'ailleurs, l'huile fraîche de froment a une odeur agréable pour l'homme et qui ne laisse pas les rats insensibles. Au contraire, les rats paraissent n'accepter qu'avec quelque répugnance l'huile rance, celle-ci ne donna aucun résultat. Les quantités apportées et nécessaires à la reprise furent de 0 cc. 5 à 1 cc. par jour et par rat.

Le traitement entraîna rapidement une amélioration marquée. Les poils d'abord parurent plus souples. La couleur et la consistance des excréta se modifièrent, tendant à rede-

venir normales. Les yeux reprirent bientôt leur éclat au moins chez les sujets peu atteints; chez certains autres, des lésions graves étant survenues ne purent être guéries. La photographie n° 2, planche III, montre l'aspect du rat précédemment photographié après quinze jours de traitement.

En même temps, des rats du même âge : 1 rat témoin A (voir planche IV); 1 rat B, d'abord carencé, puis traité et pris en plein rétablissement (voir planche V); 1 rat C (voir planche VI), arrivé à la dernière période de dépérissement (l'instant du prélèvement est indiqué sur les courbes), ont été radiographiés.

Leur examen comparatif montre qu'il n'existe chez les rats B et C aucune altération pathologique du squelette, en particulier des cartilages de conjugaison des épiphyses des membres inférieurs. Il n'existe pas non plus des courbes anormales des diaphyses.

L'opacité des tissus osseux est la même sur les trois films exécutés dans les mêmes conditions. Seul l'examen de la taille des différents os de ces trois rats d'âge identique montre qu'elle est particulièrement réduite chez le rat C, moins chez le rat B. Ce développement insuffisant du squelette n'altère d'ailleurs pas les différentes parties de l'animal, proportions qui restent les mêmes que chez le sujet A.

En résumé, la radiographie ne montre aucune lésion rachitique, mais simplement une diminution d'ensemble du squelette.

Enfin, pour vérifier si l'alimentation à laquelle les rats étaient soumis ne provoque pas de trouble ou de lésion du tube digestif, un lot de ces animaux fut placé au régime carenciel (courbe n° 4, graphique II). Puis, quand tous les signes de la carence furent évidents, un régime varié : pain, lait, légumes verts et carottes, fut présenté. Les sujets reprirent immédiatement du poids et leur courbe de croissance rede vint immédiatement parallèle à celle des témoins. Conservés, depuis ils n'ont jamais manifesté de troubles; ils se reproduisent normalement. Seuls certains sont aveugles. Mais en aucun cas ils n'ont atteint la taille des rats témoins.

PLANCHE IV





PLANCHE V





PLANCHE VI





Les courbes n<sup>os</sup> 1 et 2 du graphique II illustrent les résultats obtenus.

On obtient la reprise sensiblement normale par 1 cc. d'extrait, la courbe de croissance fait un angle d'environ 50° avec l'horizontale, cependant que l'angle de croissance normale est dans nos expériences de 70°. Avec la dose de 0 cc. 5 on remarque un angle de 25°. Dans le premier cas, le gain de poids quotidien, calculé sur une période de trente jours, est de 1 g. 3; dans le second cas, le gain calculé sur quarante-neuf jours est de 0 g. 51.

Or, Javillier <sup>(136)</sup> réclame pour « l'unité de facteur A » un gain quotidien de 0 g. 55 maintenu pendant trente jours et un angle de croissance de 30°. Ce résultat est sensiblement atteint par la dose de 0 cc. 5 (angle 25°, gain 0 g. 51).

Javillier indique encore que l'unité de Chick <sup>(137)</sup> exige un gain quotidien de 1 g. 43, ce dont nous approchons par la dose de 1 cc., qui assure un accroissement de 1 g. 33 par jour.

### Conclusion de l'expérimentation sur le facteur A.

Au terme de ces expériences, il apparaît que l'huile de farine exerce sur la croissance une action qui n'est pas niable. Doit-elle être attribuée au carotène ?

Les acquisitions récentes sur la nature des pigments colorés du blé montrent que la teneur en carotène ne doit pas être exagérée. Ce carbure n'a d'ailleurs, à notre connaissance, jamais été isolé, à partir de cette céréale, tandis que la xanthophylle l'a été par Bowden et Moore <sup>(138)</sup>. Pour Mme Randoin et Netter <sup>(139)</sup>, l'huile de blé agirait par un apport de « vitamines de croissance embryonnaire ». Cepen-

---

(136) JAVILLIER et EMERIQUE, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1931, **13**, 771.

(137) H. CHICK et M.-H. ROSCOE, *Biochem. J.*, 1926, **20**, 632.

(138) P. F. BOWDEN et T. MOORE, *Nature* (Londres), 1933, **132**, 204.

(139) L. RANDOIN et R. NETTER, *Bull. Soc. chim. biol.*, 1934, **16** (4), 581 et 595.

dant, au résultat de leurs essais, on peut constater que bien que pauvre en vitamine A, l'huile de germe de blé, qu'ils ont essayée, a donné des résultats positifs. C'est à cette conclusion que nous nous arrêterons. La farine de blé ne pourra être, même en lui apportant un complément de germe et des parties internes de l'enveloppe, un support intéressant de la vitamine A, telle qu'elle est encore définie.

## ACTION DES FARINES IRRADIEES SUR LE RACHITISME EXPERIMENTAL

---

Il n'est pas dans nos intentions de faire un exposé complet de la question du rachitisme, ni un historique de la découverte du facteur D.

Nous n'utiliserons que les données nécessaires à la compréhension d'un exposé fait dans le but d'étudier l'action des farines traitées par les rayons ultra-violet sur le rachitisme expérimental.

\*  
\* \*

Le rachitisme, maladie de carence, caractérisé par un métabolisme calcique défectueux, est une *avitaminose*, ainsi que Funk<sup>(160)</sup>, dès son premier travail d'ensemble sur les vitamines, l'avait suggéré.

Tout d'abord les troubles du rachitisme ont été attribués à une déficience en facteur A; mais les observations de Hess<sup>(161)</sup> et de bien d'autres auteurs montrent que des enfants consommant des régimes pauvres en facteur A ne font pas du rachitisme, tandis que des enfants soumis à un régime riche en facteur A peuvent manifester des troubles de la croissance qui sont guéris par l'administration de l'huile de foie de morue (Hess et Unger)<sup>(162)</sup>.

La seule carence de *calcium* détermine un trouble qui ne touche que l'ossification ou plutôt la calcification proprement dite. On observe bien, en effet, un accroissement de

---

(160) C. FUNK, *Ergebn. der Phys.*, 1913, **13**, 125.

(161) A. F. HESS, *J. Biol. Chem.*, 1924, **41**, Proceed XXXII.

(162) A. F. HESS et L. J. UNGER, *J. Am. Assoc.*, 1920, **74**, 217.

la zone de prolifération cartilagineuse, mais les colonnes de ces cellules ne sont pas désorganisées, contrairement à ce qui se passe dans le rachitisme.

Le manque relatif de *phosphore* ne cause pas à lui seul les lésions du rachitisme, mais l'association de la carence de facteur A à la carence de phosphore détermine l'arrêt de la croissance et la mort avec des lésions accentuées de xérophtalmie et des lésions minimales de rachitisme.

Se basant sur leurs nombreuses expériences, Mac Collum<sup>(163)</sup> et ses collaborateurs sont arrivés à la conclusion fort intéressante que ce n'est pas la valeur absolue du calcium ou du phosphore contenu dans la ration qui détermine ces lésions, mais bien la valeur de leur rapport. Dès que ce rapport est plus grand que l'unité, le rachitisme se produit, et ceci même en présence du facteur lipo-soluble A (L. Randoïn et Simonnet)<sup>(164)</sup>.

On supposera donc l'existence d'une vitamine lipo-soluble antirachitique distincte de la vitamine lipo-soluble de développement<sup>(165)</sup>.

En outre, de nombreux auteurs montrèrent<sup>(166)</sup> que la lumière solaire joue un rôle important dans la prévention du rachitisme.

Des essais de source de lumière artificielle précisèrent que la portion ultra-violette du spectre prévient effectivement la maladie<sup>(167)</sup>.

L'addition d'huile de foie de morue à la nourriture est

---

(163) E. V. Mac COLLUM, N. SIMMONDS, P. G. SHIPLEY et E. N. PARK, *J. Biol. Chem.*, 1921, **47**, 507.

(164) L. RANDOÏN et SIMONNET, *La question des vitamines*, Presses universitaires de France, Paris, 1927, p. 38-39.

(165) P. G. SHIPLEY, F. A. PARK, V. MAC COLLUM et N. SIMMONDS, *Am. J. Hyg.*, 1921, **4**, 512.

(166) A. F. HESS, L. J. UNGER et A. M. PAPPENHEIMER, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 1921-1922, **49**, p. 8 et p. 238; — K. HULCHINSKY, *Z. Orthop. Chir.*, 1920, **39**, p. 426; G. F. POWWERS, E. A. PARK, P. G. SHIPLEY, E. V. MAC COLLUM et N. SIMMONDS, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 1921-1922, **49**, p. 120.

(167) A. F. HESS, J. L. UNGER et A. M. PAPPENHEIMER, *J. Exp. Med.*, 1922, **36**, p. 420.

aussi bien connue comme préventif du rachitisme. Il était rationnel de penser que l'action antirachitique de cette addition diététique d'une part et l'irradiation ultra-violette d'autre part pouvaient avoir quelque rapport.

En conséquence, des substances variées furent irradiées par la lumière ultra-violette et ajoutées à la nourriture d'animaux rachitiques <sup>(168)</sup>. Quelques-unes d'entre elles prévinrent ou guérissent la maladie; en particulier les huiles et les graisses irradiées se montrèrent des agents antirachitiques puissants. Le facteur antirachitique inconnu produit par l'irradiation reçut le nom de vitamine D.

### *La vitamine D pure.*

Les chercheurs examinèrent ensuite quelles substances pouvaient être apparentées à la vitamine dans les huiles et les graisses irradiées successivement utilisées.

Les premiers travaux montrèrent que la fraction active était contenue dans l'insaponifiable de ces produits <sup>(169)</sup>.

Bientôt cette fraction fut identifiée au *cholestérol* présent dans l'insaponifiable. Plus tard, on déduisit que l'*ergostérol* qui accompagnait en petite quantité le cholestérol était le vrai support de la vitamine (provitamine) <sup>(170)</sup>.

Ce n'est qu'en 1930 et 1931 que Bourdillon <sup>(171)</sup> et ses collaborateurs à Londres, Windaus <sup>(172)</sup> et ses élèves à Goettingen, arrivèrent à isoler les premiers cristaux doués d'action vitaminique; un instant salués comme la vitamine elle-même on les dénomme d'abord « vieux calciférol » en Angleterre;

---

(168) H. STEENBOCK et A. BLACK, *J. Biol. Chem.*, 1924, **61**, p. 405.

(169) A. F. HESS, M. WEINSTOCK et F. D. HELMAN, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 1924-1925, **22**, p. 227.

(170) J. R. LOOFBOUROW, *Bul. of. Basic. Sc. Res.*, 1931, **3** (2), 103.

(171) ASKEW, BOURDILLON, BRUCE, JENCKINS et WEBSTER, *Proc. of the Roy. Soc.* (série B), 1930, **107**, 76; ANGUS, ASKEW, BOURDILLON, BRUCE, CALLOW, FISCHMAN, PHILPOT et WEBSTER, *ibid.*, 1931, **108**, 340.

(172) WINDAUS, LUTTRINGHAUS, DEPPE, *Lieb. Ann.*, 1931, **489**, 252; — WINDAUS, LUISERT, LUTTRINGHAUS, WIEDLICK, *Ibid.*, 1931, **492**, 226.

« vitamine D<sup>1</sup> » en Allemagne. On reconnut vite qu'ils n'étaient qu'un complexe de la vitamine D, lié à un ou plusieurs stérols inertes, et, quelques mois plus tard, dans la même année 1931, on isolait enfin la vraie vitamine D, cristallisée pure : le « néocalciférol » ou « calciférol » des Anglais, la vitamine D<sup>2</sup> des Allemands (173).

### *Pouvoir antirachitique des farines irradiées.*

Les essais d'irradiation des aliments ayant donné de bons résultats dans la prévention du rachitisme, quelques études sommaires furent entreprises sur les farines.

Lévy-Solal, Cristou, J. Dalsace (174), d'une part; Lesne, Simon (175), d'autre part, rapportent des résultats favorables obtenus en irradiant le régime 83 de Pappenheimer (176), qui comporte 95 % de farine de froment; F. L. Gunderson (177) obtient les mêmes phénomènes favorables en irradiant 19 % de farine entrant dans la composition du régime modifié 2963 de Steenbock (178).

Fait particulièrement remarquable, Miguet (179) a pu prévenir et guérir le rachitisme expérimental du chien par la farine complète, c'est-à-dire comportant le blé entier moulu, puis par de la farine extraite à 80 p. 100, qui peut être considérée comme représentant la totalité de l'albumen, et comportant en outre 5 % de germe de blé. Nous noterons que la farine est ainsi très riche en matières grasses par rapport à la farine du commerce (180), que les graisses de la partie péri-

---

(173) G. TANRET, *Bull. Soc. chem. biol.*, 1933, **15**, (9), 1946.

(174) LÉVY-SOLAL, CRISTOU et J. DALSACE, *Rev. path. compar. et hyg. gén.*, 1926, **304**, 602.

(175) E. LESNE et S. SIMON, *Rev. path. compar. et hyg. gén.*, 1926, **304**, 604.

(176) A. M. PAPPENHEIMER, G. F. MAC CANN, T. F. ZUCKER, *J. Exp. Med.*, 1922, **35**, 117.

(177) F. L. GUNDERSON, *Cereal chemistry*, 1930, **7**, 449.

(178) H. STEENBOCK et A. BLACK, *J. of Chem.*, 1925, **64**, 274.

(179) MIGUET, *Contribution à l'étude comparative de la valeur alimentaire des différentes parties du grain de blé*, Jacquemaire, éd., Villefranche.

(180) A. DANGOUMAU, thèse ingénieur-docteur, Bordeaux, 1933, p. 22 et 24.

phérique ont une teneur en insaponifiable plus élevée que celle de la farine tirée du centre de l'albumen<sup>(181)</sup>. Enfin, qu'elle provient des zones du blé largement irradiées par les rayons solaires au cours de la maturation.

L'ensemble de ces résultats autorisait à rechercher et à préciser les effets des farines de froment irradiées sur le rachitisme.

### L'essai biologique des farines de froment irradiées.

CHOIX DU RÉGIME. — L'essai biologique des substances présumées antirachitiques s'effectue très généralement sur le rat blanc, chez lequel on provoque, en l'alimentant convenablement, les troubles caractéristiques du rachitisme expérimental.

Dans ce but, les régimes doivent présenter :

- a) une carence aussi complète que possible en vitamines D;
- b) un déséquilibre phospho-calcique important<sup>(182)</sup>;
- c) les principes alimentaires en quantité suffisante et bien équilibrée pour permettre une croissance normale.

Le rôle de l'ion phosphore est en effet important dans la fixation du calcium du squelette, d'après Mouriquand<sup>(183)</sup> :

« Le manque de phosphore compromet la nutrition osseuse au cours du rachitisme expérimental. Tout se passe comme si sa présence était nécessaire pour que (au moins chez les animaux privés de lumière) la décalcification des cartilages ait lieu, rendant possible une ostéogénèse normale. Dans ce cas, le phosphore agirait non seulement par sa quantité (les expériences démontrent qu'une certaine quantité est néces-

---

(181) A. DANGOUMAU, thèse ingénieur-docteur, Bordeaux, 1933, p. 26.

(182) E. M. Mac COLLUM, N. SIMMONDS, P. G. SHIPLEY et H. PARK, *J. Biol. Chem.*, 1921, 507, 47.

(183) MOURIQUAND, *Paris médical*, 1925, 406.

saire), mais aussi par sa qualité, par sa présence, et, en quelque mesure, comme catalyseur. »

Dans le cas défini par les régimes d'étude de la vitamine D, ce sera précisément celle-ci qui jouera le rôle de catalyseur de la précipitation du calcium osseux.

Enfin il est indispensable que la croissance soit normale, l'inanition étant à elle seule curative du rachitisme. De nombreux régimes ont été proposés pour atteindre ce but :

On connaît le régime 84 de Sherman et Pappenheimer<sup>(184)</sup>, spécialement carencé en phosphore ( $P = 0,087$ ;  $Ca = 0,550$ ;  $Ca/P = 6$ ).

Le régime 85-e de Pappenheimer, Mac Cann et Zucker<sup>(185)</sup>, déficient en calcium ( $P = 0,609$ ;  $Ca = 0,018$ ;  $Ca/P = 0,029$ ).

En France le régime le plus utilisé est celui que Randoïn et Lecocq<sup>(186)</sup> ont fait connaître en 1928, et dont voici la composition :

|                                 |    |
|---------------------------------|----|
| Peptone de viande.....          | 17 |
| Levure de bière pulvérisée..... | 3  |
| Graisse de beurre.....          | 5  |
| Huile d'olive .....             | 5  |
| Saccharose .....                | 65 |
| Mélange salin Z 84 .....        | 4  |
| Lactate de chaux.....           | 1  |

Ce régime simple et synthétique s'appuie, au point de vue minéral, plus sur un déséquilibre du rapport  $Ca/P$  que sur une carence véritable de l'un de ces éléments ( $P = 0,034$ ;  $Ca = 0,463$ ;  $Ca/P = 3,4$ ). Il suffit de dix-huit à vingt jours pour obtenir sur les rats de 30 à 35 grammes un rachitisme net; chez les sujets plus gros, de 60 à 70 grammes par exemple, il faut compter trente à quarante jours<sup>(187)</sup>.

Cependant, ainsi que le remarque Lecocq, d'après Hess et

(184) SHERMAN et PAPPENHEIMER, *J. Exp. Med.*, 1921, **34**, 134.

(185) PAPPENHEIMER, MAC CANN et ZUCKER, *J. Exp. Med.*, 1922, **35**, 421.

(186) RANDOÏN et LECOCQ, *Ann. falsif.*, 1928 (230), 68.

(187) LECOCQ, *Les aliments de la vie*, Vigot, édit., Paris, p. 96.

ses collaborateurs (188) et Korenchewsky et Carr (189), la rapidité de l'effet des régimes protecteurs du rachitisme est jusqu'à un certain point sous la dépendance du régime pré-expérimental. Celui-ci, s'il est particulièrement favorable, peut même conserver aux animaux une sorte d'immunité; inversement, le régime carencé des mères favorise l'éclosion du rachitisme chez leurs petits. C'est pourquoi, dans nos expériences, les femelles dont les produits étaient destinés à l'étude du rachitisme expérimental furent soumises à une alimentation pauvre en vitamine D, constituée par du pain, des carottes et un peu de lait.

Le régime que nous avons ensuite adopté est une variante du régime D de Pappenheimer (190), dont voici la composition :

|                                 |      |
|---------------------------------|------|
| Farine de blé commerciale ..... | 80,9 |
| Albumine d'œufs .....           | 40   |
| Graisse de beurre .....         | 5    |
| Mélange salin Z 84 .....        | 4,1  |

Le mélange salin comporte :

|                              |         |
|------------------------------|---------|
| Chlorure de potassium .....  | 0,85    |
| Carbonate de sodium .....    | 0,85    |
| Carbonate de magnésium ..... | 0,286   |
| Lactate de calcium .....     | 2       |
| Citrate ferrique .....       | 0,40    |
| Iodure de potassium .....    | 0,0002  |
| Sulfate de manganèse .....   | 0,00078 |
| Alun de potasse .....        | 0,00024 |
| Fluorure de sodium .....     | 0,00240 |

$$P = 0,110; Ca = 0,291; Ca/P = 2,6 \text{ (191).}$$

Ce régime a été préféré à tout autre à cause de sa haute teneur en farine. L'irradiation de cette dernière et sa substi-

---

(188) A. F. HESS, M. WEINSTOCK et E. TOLSTOI, *J. Biol. Chem.*, 1923, **57**, 731.

(189) V. KORENCHAWSKY, M. CARR, *Journ. path. and Bact.*, 1923, **26**, 289.

(190) A. M. PAPPENHEIMER, G. F. MAC CANN, T. F. ZUCKER, *J. Exp. Med.*, 1922,

**35**, 447.

(191) D'après LECOCQ, *Ann. falsif.*, 1928, (**230**), 70.

tution à la farine ordinaire se faisait très simplement. La confrontation des résultats offrait ainsi toute sécurité par la parfaite similitude des mélanges, différents seulement par l'irradiation d'une substance.

Les farines ont été irradiées par des brûleurs Gallois. Durée d'irradiation, trois minutes pour un premier échantillon; cinq minutes pour un second. Après l'exposition aux rayons ultra-violets, ces farines ont servi à confectionner des pâtes alimentaires (nouilles).

Au moment de l'emploi, ces pâtes ont été cuites dans une quantité déterminée d'eau bouillante pendant une dizaine de minutes. L'albumine a été mélangée avec précaution, pour éviter les grumeaux. Puis on a ajouté la graisse de beurre. Enfin, les sels suivants, mélangés à l'avance, en quantité considérable :  $\text{KCl}$ ,  $\text{CO}_3\text{Na}^2$ ,  $\text{CO}_3\text{Mg}$ , lactate de calcium, cependant que  $\text{KI}$  —  $\text{SO}_4\text{M}$  —  $\text{NaF}$  ( $\text{SO}_4$ )<sup>2</sup>  $\text{ALK}$ , citrate ferrique, étaient apportés sous forme de solution de titre connu. Après cuisson, la pâte se prend en masse épaisse, qui est malaxée et rendue homogène par passage dans un presse-purée (système Bop). On obtient ainsi un aliment très appétissant, que les animaux consomment volontiers. Sa teneur en eau est de 48 %; en  $\text{P} = 0,104$  en  $\text{Ca} = 0,396$  (rapportés à la matière sèche);  $\text{CaP} = 3,8$ .

Nous avons expérimenté en comparaison le régime de Pappenheimer, qui a été préparé sous forme de pain, par cuisson dans un four de laboratoire, la température intérieure de ce pain ne dépassant pas  $101^\circ$ , seule la mie était consommée, la croûte rejetée.

Cependant, pour priver plus absolument cet aliment de vitamine D, les farines avaient été préalablement dégraissées à l'éther.

Les essais poursuivis furent de deux ordres : traitement préventif et traitement curatif.

A. — TRAITEMENT PRÉVENTIF.

Les animaux ayant atteint environ le poids de 50 grammes furent alimentés aux pâtes irradiées en deux groupes (série A, pâtes irradiées, 3 m.; série B, pâtes irradiées, 5 m.).

En même temps, un lot témoin fut soumis à une nourriture variée, vitaminée et complète. D'autres témoins reçurent les pâtes non irradiées. Un dernier lot consomma le régime D de Pappenheimer préparé ainsi qu'il a été indiqué.

Ainsi les régimes utilisés ont été les suivants :

- N° 1. Régime D de Pappenheimer  
(à base de farine privée de graisse);
- N° 2. Régime D de Pappenheimer  
(à base de pâtes non irradiées);
- N° 3. Régime D de Pappenheimer  
(à base de pâtes irradiées 3 m.);
- N° 4. Régime D de Pappenheimer  
(à base de pâtes irradiées 5 m.);
- N° 5. Nourriture variée.

Les rats soumis aux expériences recevaient, en outre, du papier-filtre à discrétion, choisi comme aliment encombrant.

Ils étaient placés par groupe de trois ou quatre dans des cages entièrement métalliques, de 40 × 40 × 40. Le fond, constitué par un grillage, évitait l'accumulation des excréments et empêchait la coprophagie, une gouttière en zinc, placée sous les cages, recevait excréta et débris. Ce dispositif permet un nettoyage très rapide qui, ainsi, peut être quotidien. Les cages sont disposées en séries parallèles dans une pièce obscure maintenue à la température de 20° C. L'eau de boisson était offerte en permanence dans des abreuvoirs en verre à niveau constant.

Chaque expérience comportait donc cinq séries d'animaux; ceux-ci étaient choisis parmi les produits d'une même portée, étudiant séparément les mâles et les femelles. Plusieurs

groupes de séries furent conduits à la fois pour obtenir des résultats portant sur un grand nombre de sujets et se mettre ainsi à l'abri de l'influence des variations individuelles. Certains animaux, ainsi que l'ont déjà remarqué de nombreux expérimentateurs, sont d'une résistance exceptionnelle aux carences en vitamine; leur présence dans une série peu nombreuse peut provoquer des anomalies dans l'établissement des moyennes. D'ailleurs, pour éviter cette cause d'erreur et pour assurer un contrôle rigoureux, les animaux furent pesés individuellement, les pesées ayant lieu une fois par semaine. Pour distinguer les individus les uns des autres, nous avons eu recours au sectionnement d'une ou des oreilles et de l'extrémité caudale, aux marques au nitrate d'argent; la combinaison de ces divers procédés permit de distinguer un grand nombre d'animaux sans erreur. Le nombre des rats en expérience fut d'une centaine dans les essais préventifs et de cinquante dans les essais curatifs.

Des radiographies furent faites à différents intervalles pour suivre l'évolution du rachitisme.

Certains sujets, choisis parmi ceux dont le poids était bien représentatif de la moyenne de la croissance des animaux, furent sacrifiés dès que les marques de la maladie furent indiscutables.

L'articulation fémoro-tibiale droite fut prélevée, fixée et destinée aux examens histologiques.

Les jambes gauches, sectionnées à la hauteur de l'insertion distale du péroné, furent disséquées, bouillies quarante secondes pour achever de détacher les chairs, séchées à la presse entre des feuilles de papier-filtre pendant vingt-quatre heures, brisées, épuisées à l'éther pendant huit heures, à l'alcool pendant huit heures, desséchées, pesées, calcinées, et les cendres servirent, après pesée, à la détermination du calcium séparé à l'état d'oxalate et pesé à l'état d'oxyde.

Le phosphore fut dosé, après destruction, par le mélange sulfo-nitrique, puis transformation en phosphomolybdate d'ammonium et en phosphate ammoniaco-magnésien à l'état final de pyrophosphate de magnésium.

a) EXAMENS RADIOGRAPHIQUES. — Ces examens ont porté surtout sur l'articulation du genou. Les animaux en expérience, du poids de 50 grammes, furent radiographiés, après anesthésie à l'éther, le jour même du début des essais. Ces radiographies sont groupées dans la série A, planche VII; elles montrent pour tous les animaux une ossification normale, présentant une zone claire diaphysoépiphysaire normale chez les animaux de cet âge.

\*  
\* \*

Le second examen radiographique, exécuté après trente jours, série B, met en évidence une croissance et une ossification normales pour l'animal témoin, nourriture variée n° 5, pour les rats alimentés par les pâtes irradiées cinq minutes n° 4, et trois minutes n° 3. La soudure des épiphyses n'est pas encore faite. Le rat recevant les pâtes non irradiées et le rat soumis au régime rachitigène de Pappenheimer montrent une très nette prolifération du cartilage de conjugaison; surtout, élargissement de la zone des cavités glénoïdes du tibia, encore peu accentué. L'examen clinique (palpation) est peu net, et l'on ne perçoit pas au toucher la tuméfaction caractéristique des articulations.

Dès cet instant, le rachitisme est nettement installé chez ces derniers animaux, les régimes agissant cependant dans un temps plus court; mais nous avons tenu à ne rapporter que des cas indiscutables.

\*  
\* \*

Le troisième examen radiographique, série C, montre un développement et une ossification parfaite chez les animaux témoins n° 5 et nourris aux pâtes irradiées n° 4 et 3.

Les épiphyses apparaissent soudées très normalement. Au contraire, chez les animaux déjà rachitiques à l'examen précédent, l'hypertrophie du cartilage de conjugaison s'est accentuée, mais surtout les déformations épiphysaires sont

notables; nous remarquons également un contour flou pour les extrémités osseuses dû à la facile pénétration de ces os par les rayons X.

La photographie planche VIII est particulièrement suggestive à cet égard. Les os prélevés et séchés, ainsi qu'il a été indiqué, ont été exposés aux rayons X le même temps, sur la même plaque. Les opérations de développement et de reproduction maintenues rigoureusement égales permettent de se rendre compte aisément du degré de perméabilité de ces os. Fait intéressant, nous verrons plus loin que l'opacité est en rapport direct avec la teneur en matières minérales.

En même temps, on constate à la palpation le gonflement et l'empâtement des articulations. Les animaux malades ont perdu toute vivacité, et l'on distingue à première vue les cages les renfermant. A l'heure des repas, alors que les individus sains se précipitent et grimpent aux parois de la cage, les membres affaiblis des rachitiques ne peuvent leur permettre un tel effort.

\*  
\* \*

En conclusion, la protection due aux aliments irradiés ne s'est donc pas démentie, et les examens radiographiques ne décèlent chez les animaux soumis à cette alimentation aucun rachitisme. La même constatation découle d'un dernier examen qui a porté, après encore vingt jours, sur le train postérieur des animaux (radiographie pl. IX, série D).

Les mêmes indices déjà exposés se manifestent, et il faut ajouter chez les rachitiques la déformation caractéristique en forme de « diabolo » des vertèbres caudales décrites par Alquier (192).

Nous remarquerons, avec P. Darricau (193), que le volume des os est diminué; ici l'extrémité distale du tibia est comme effilée; enfin la colonne vertébrale apparaît plus transparente que celle des individus non rachitiques.

---

(192) J. ALQUIER, *Soc. hyg. aliment.*, 1930, **18**, (2 et 3), 62.

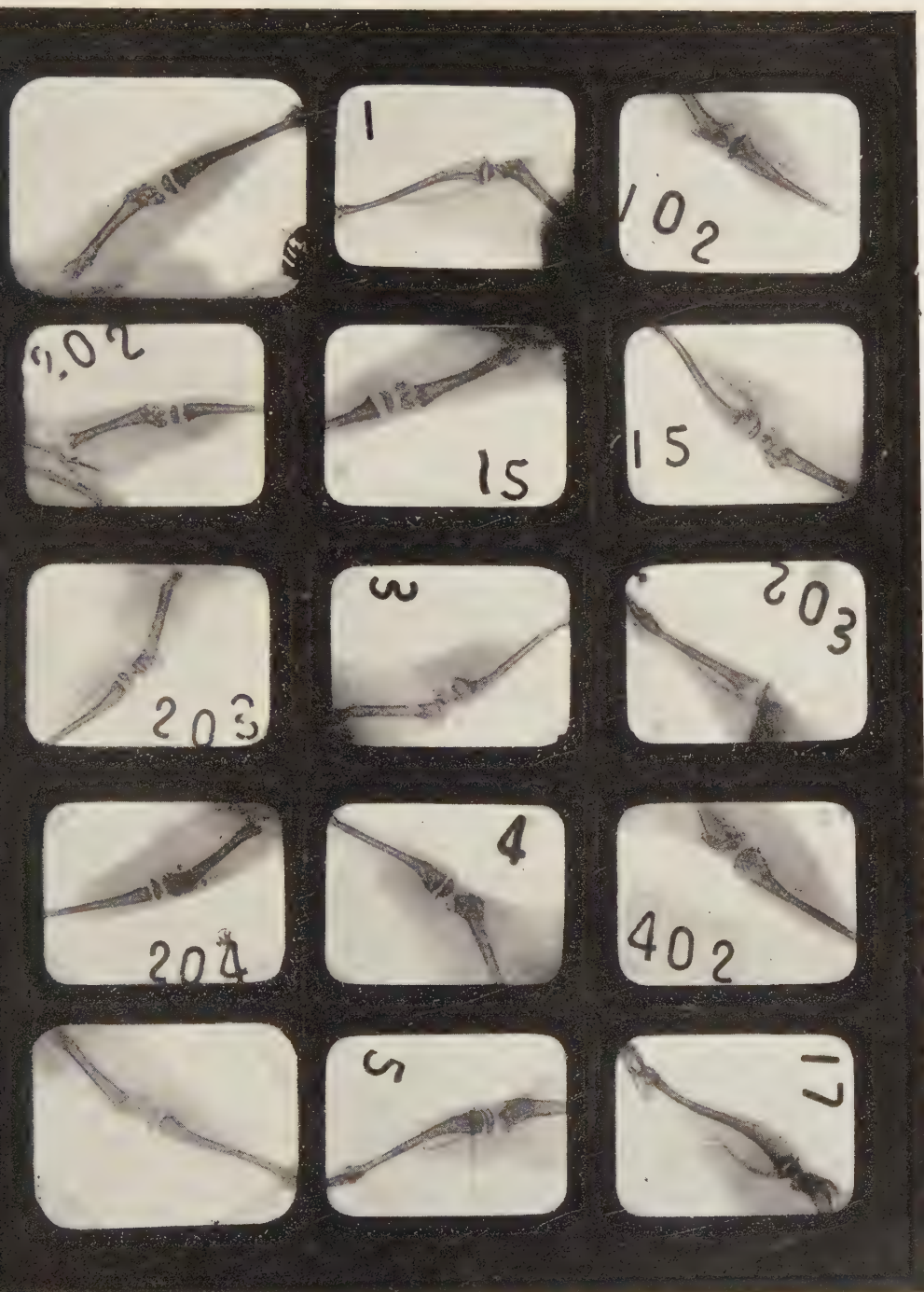
(193) P. DARRICAU, *Rev. path. et hyg. gén.* 1929, **29**, 1016.

# PLANCHE VII

SÉRIE A.  
(Début.)

SÉRIE B.  
(Après 30 jours.)

SÉRIE C.  
(Après 60 jours.)



Régime n° 5 varié  
(cétémine).

Régime n° 1 de Pappenheimer  
(cétémine).

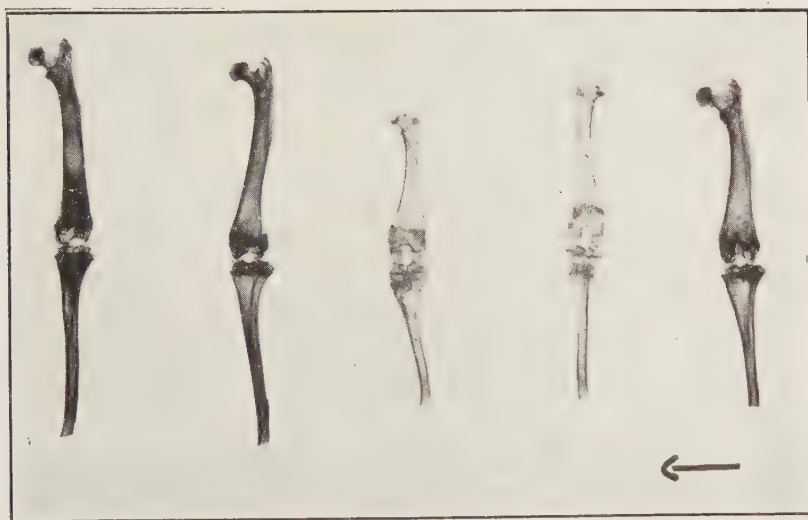
Régime n° 2 :  
Pâtes non irradiées.

Régime n° 3 :  
Pâtes irradiées 3%.

Régime n° 1 :  
Pâtes irradiées 3%.



# PLANCHE VIII



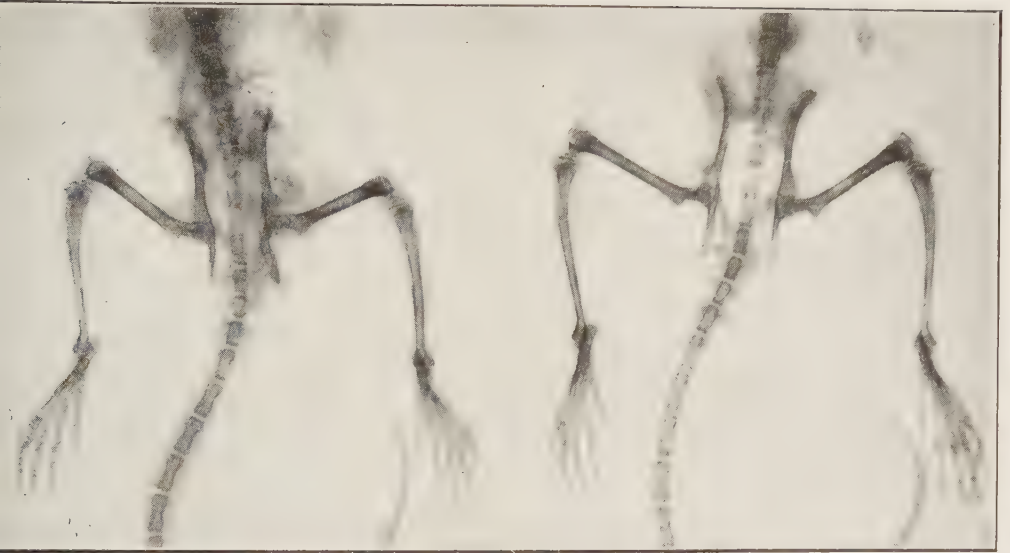
Régimes    N° 5            N° 4            N° 2            n° 1            N° 3

(Noter la perméabilité inégale des os aux rayons X.)

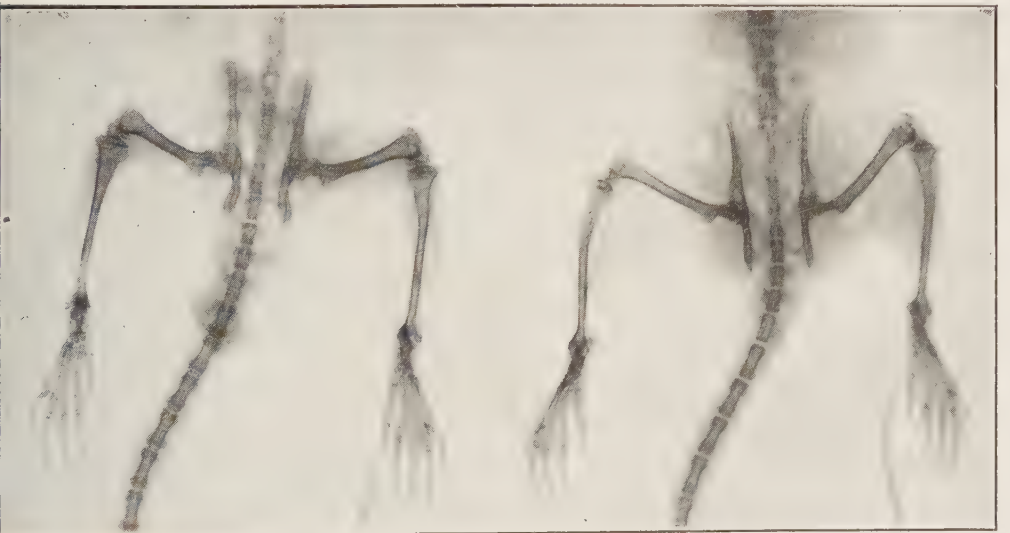


PLANCHE IX

SÉRIE D.



Témoins (nourriture variée).



Pâtes irradiées.

3'

5'

Opacité normale des os. Soudure nette des épiphyses.



Les épreuves radiographiques que nous mentionnons ont été complétées par d'autres examens à des intervalles plus rapprochés, mais sans intérêt supplémentaire. Elles ont été effectuées autant que possible sur les mêmes individus. Les rats groupés dans chaque série sont rigoureusement du même âge et rigoureusement suivis depuis le début de l'expérience. Ils ne sont pas naturellement du même poids, ainsi que cependant le voudrait Alquier <sup>(194)</sup>, car l'effet des régimes différents entraîne d'importantes variations de poids, comme nous allons le voir et comme l'ont montré Dutcher, Creighton et Rothrock <sup>(195)</sup>.

b) VARIATIONS PONDÉRALES. — Les variations pondérales observées sont rapportées dans le graphique III, qui groupe les données obtenues sur les mâles, et le graphique IV, qui rapporte la croissance des femelles. Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Dutcher, Creighton, Rothrock, en irradiant le régime rachitigène suivant : maïs, 76 %; gluten, 20 %; carbonate de calcium, 3 %; chlorure de sodium, 1 %, et mettent en évidence l'action favorable des farines irradiées sur l'utilisation de la ration.

Il est important de noter que la croissance plus rapide des animaux recevant la nourriture irradiée aurait eu tendance à favoriser le rachitisme, car il est acquis que les lésions du rachitisme expérimental n'évoluent bien que chez les animaux dont le développement est rapide (Mac Collum, Simmonds, Shippley, Park) <sup>(196)</sup>, il n'en a rien été, ce qui démontre encore l'action protectrice provoquée par l'irradiation de la farine.

Autre observation importante : par suite de négligences, à plusieurs reprises, des courants d'air froid (les expériences ont eu lieu en hiver) ont frappé des séries complètes d'animaux pendant une nuit entière. Tous les individus carencés

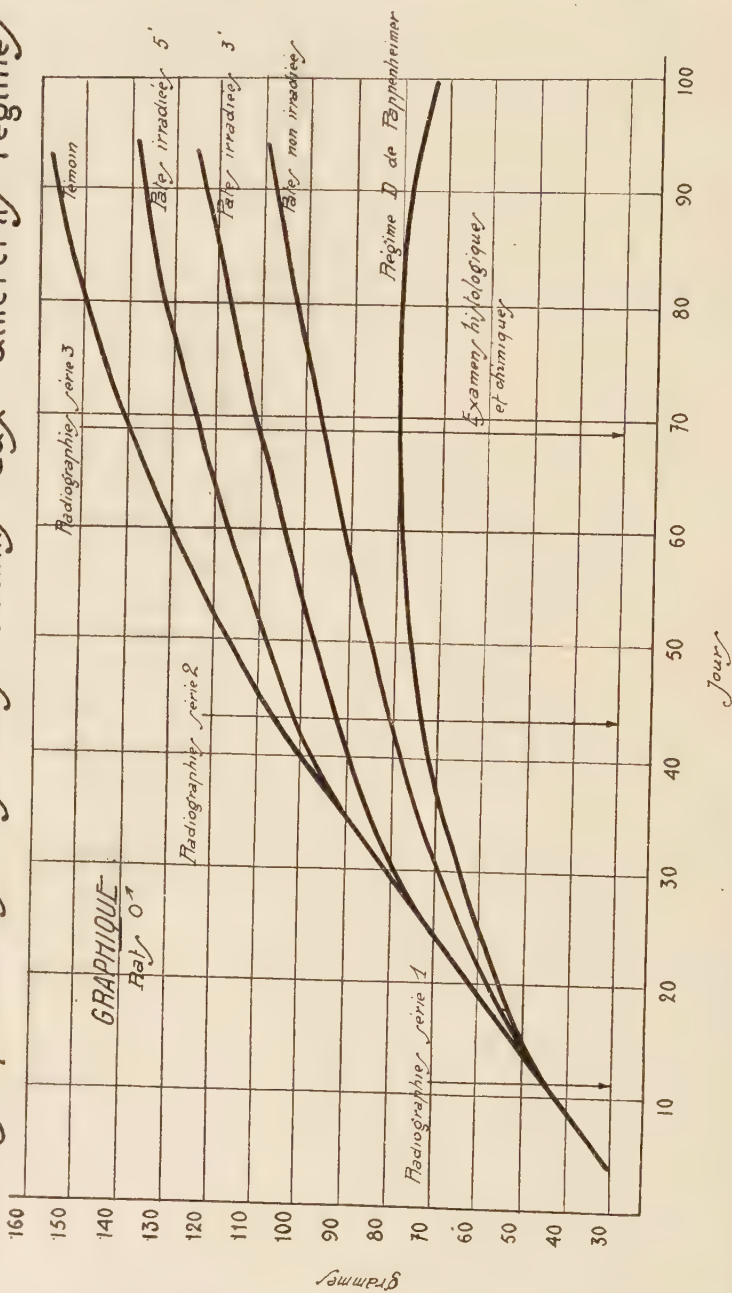
---

(194) J. ALQUIER, *loc. cit.*, p. 61.

(195) R. A. DUTCHER, M. CREIGHTON et A. ROTHROK, *J. biol. Chem.*, 1923, **66**, 401.

(196) V. MAC COLLUM et N. SIMMONDS, F. G. SHIPPLEY et A. PARK, *J. biol. Chem.*, 1921, **47**, 307, 527.

# Variation pondérale des rats soumis aux différents régimes



# Variation pondérale des rats soumis aux différents régimes



ou soumis au régime non irradié ont brusquement perdu du poids et sont morts des suites d'une affection pulmonaire. Les autres ont parfaitement résisté. Le rôle protecteur de la vitamine A contre les affections pulmonaires intercurrentes est bien connu (197); il est vraisemblable qu'un pouvoir analogue peut être envisagé à l'actif de la vitamine D.

c) ETUDE HISTOLOGIQUE. — L'examen histologique complète heureusement l'examen de la radiographie. La planche X reproduit les microphotographies des coupes longitudinales pratiquées dans l'extrémité intérieure du fémur ou l'extrémité supérieure du tibia. Le cartilage de conjugaison est mis en évidence dans son ensemble. On remarquera sa faible épaisseur, son ordonnance régulière chez le témoin et le sujet alimenté par les farines irradiées.

Cependant que chez les individus placés au régime, non soumis aux rayons ultra-violets ou au régime rachitigène de Pappenheimer, le cartilage a un aspect diffus, chaotique, une épaisseur très accrue et une prolifération en îlots tout à fait caractéristique.

Les microphotographies de la planche XI correspondent dans chaque cas à un grossissement plus fort, aux zones encadrées dans les figures précédentes. Elles montrent chez les rachitiques la désorganisation du cartilage sérié, l'envahissement anarchique de la couche chondro-calcaire, bousculant les travées osseuses, par ailleurs minces et faiblement calcifiées. A l'examen des coupes, la zone d'ossification est comme bouleversée, en même temps que la vascularisation intense de ce tissu apparaît cependant désorientée.

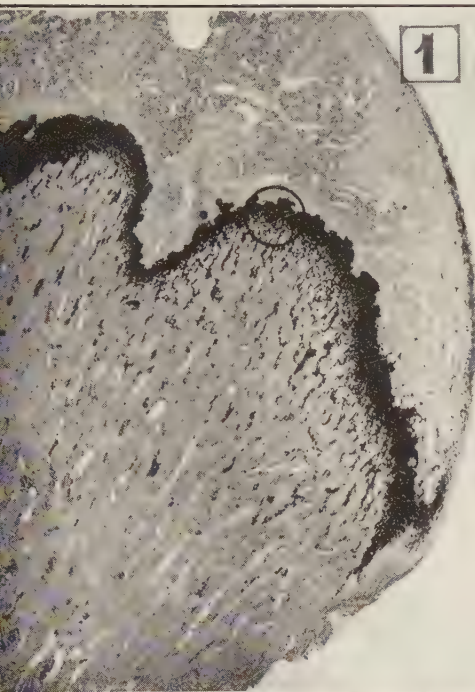
Là encore l'influence de l'irradiation est évidente.

d) COMPOSITION MINÉRALE DU TISSU OSSEUX CHEZ LE RAT NORMAL RACHITIQUE ET PRÉSERVÉ DU RACHITISME EXPÉRIMENTAL PAR LES FARINES IRRADIÉES. — Dans chaque série en expérience,

---

(197) L. RANDOIN et H. SIMONNET, *La question des vitamines*, Paris, Presses universitaires de France, p. 206.

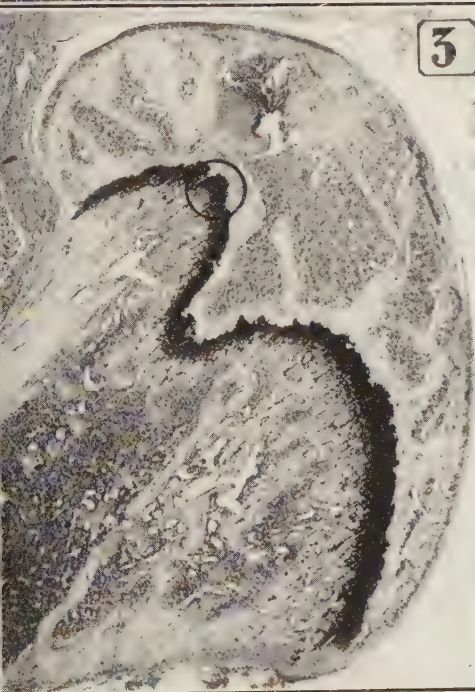
PLANCHE X



1



2



3



4

N° 1 : Régime varié.

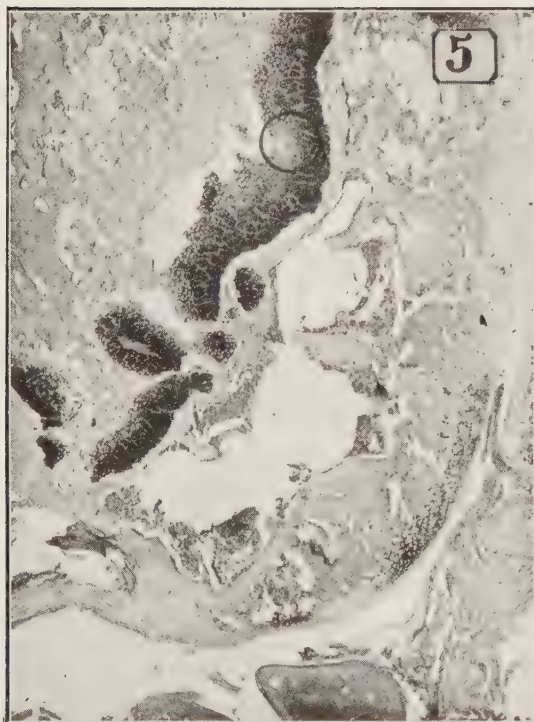
N° 3 : Pâtes irradiées 3'.

N° 2 : Pâtes irradiées 3'.

N° 4 : Pâtes non irradiées.

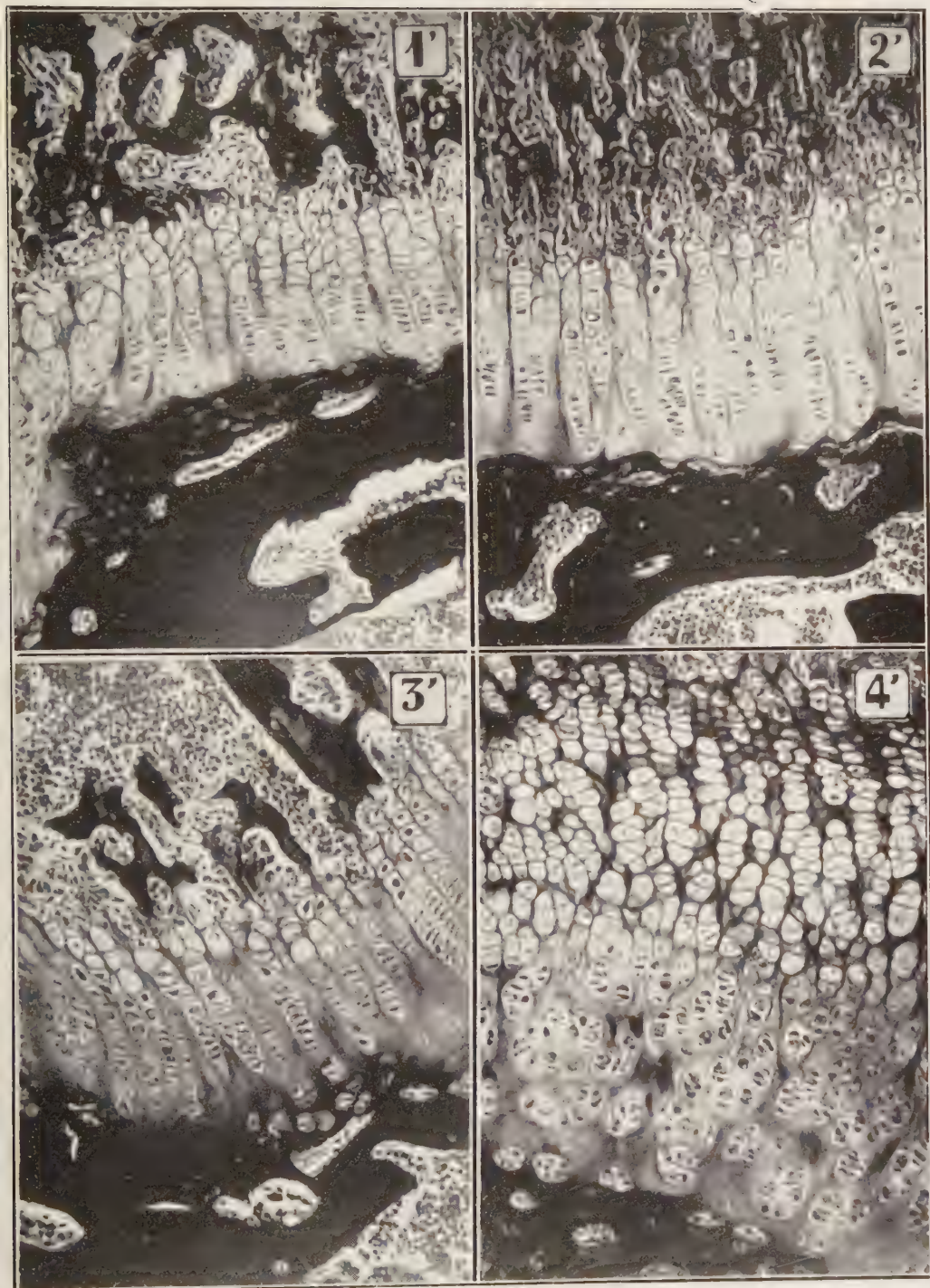


PLANCHE X *bis*



N° 5 : Régime de Pappenheimer



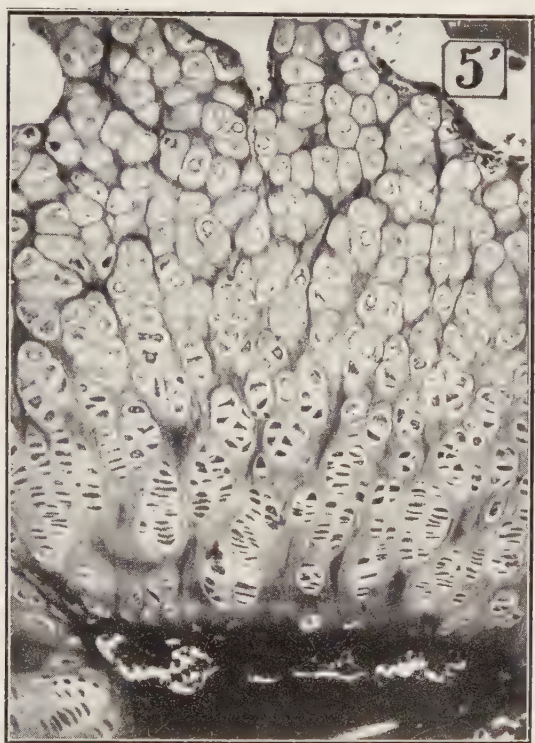


N° 1' : Régime varié.  
N° 2' : Pâtes irradiées 3  
Dangoumau (80<sup>3</sup>)

N° 2' : Pâtes irradiées 3.  
N° 4' : Pâtes non irradiées



PLANCHE XI *bis*



N° 5' : Régime de Pappenheimer.



quatre rats furent sacrifiés; leur fémur et leur tibia prélevés, ainsi qu'il a été indiqué. Une première donnée fut obtenue par la détermination de l'eau d'imbibition persistante après le séchage de durée constante entre des feuilles de papier-filtre. Policard et Pehu <sup>(198)</sup> avaient signalé que l'immersion dans l'eau de la couche chondroïde prélevée sur un os rachitique provoque un gonflement considérable que l'on peut apprécier quantitativement.

Dans nos expériences, la teneur en eau retenue par les os rachitiques se maintient aux environs de 20 %, cependant que les os normaux ou préservés du rachitisme expérimental ne dépassaient pas le taux de 13 %. Il est normal d'attribuer la rétention de cette eau supplémentaire au cartilage hypertrophié. D'ailleurs la diminution de la teneur en matières minérales de ces os rachitiques contribue à accroître ces pourcentages. Nous avons groupé dans les tableaux suivants les chiffres représentant les moyennes des déterminations individuelles.

1° *Teneur des os en matière minérale totale.* — Les données rencontrées dans la littérature relative à la composition minérale des os du rat normal, rachitique, préservé ou guéri du rachitisme expérimental, sont assez différentes, et il semble bien que les régimes, les vitesses de croissance, les modes de préparation des os et les méthodes d'analyses ont quelque influence sur les résultats rapportés.

L'examen de nos chiffres montre une diminution sensible de la matière minérale totale dans les os des rats rachitiques. Les rats préservés ont une teneur sensiblement normale pour des animaux de leur âge. On peut déduire en effet des chiffres apportés par Hammett <sup>(199)</sup>, Dutcher <sup>(200)</sup>, Karelitz et Shohl <sup>(201)</sup>, entre autres, un taux de matières minérales

---

(198) POLICARD et PEHU, *C. R. Soc. biol.*, 1928, **99**, (19), 83.

(199) F. S. HAMMETT, *J. Biol. Chem.*, 1925, **64**, 409 et 685.

(200) R. A. DUTCHER, M. CREIGHTON, H. A. ROTHERROCK, *J. Biol. Chem.*, 1925, **66**, 401.

(201) S. KARELITZ et A. I. SHOHL, *J. Biol. Chem.*, 1927, **73**, 665 et 658. Voir aussi SHOHL et BENNETT, *ibid.*, 1927, **74**, 247.

d'environ 59 % pour des rats normaux de l'âge de ceux de nos déterminations.

| RÉGIMES                              | TENEUR        |        |       |                                  |      | $\frac{\text{Ca}}{\text{P}}$ | RATS<br>Poids<br>moyens |
|--------------------------------------|---------------|--------|-------|----------------------------------|------|------------------------------|-------------------------|
|                                      | en<br>cendres | en CaO | en Ca | en P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | en P |                              |                         |
| Varié (témoin).....                  | 55 %          | 29,4   | 21.   | 25,65                            | 11,2 | 1,87                         | 130                     |
| Rachitigène de PAP-<br>PENHEIMER.... | 32 %          | 18,2   | 13,   | 14,2                             | 6,2  | 2,9                          | 78                      |
| Pâtes non irradiées.                 | 37 %          | 19,88  | 14,2  | 14,2                             | 6,2  | 2,11                         | 108                     |
| Pâtes irradiées max.                 | 57 %          | 39,2   | 28.   | 23,6                             | 10,3 | 2,76                         | 125                     |
| Pâtes irradiées min.                 | 52 %          | 35.    | 25.   | 23,6                             | 10,3 | 2,44                         | 118                     |

Il faut remarquer à ce sujet que les variations de cendres sont faibles pour de grands changements de poids. Betcke, Steenbock et Nelson<sup>(202)</sup> indiquent les taux de 56,5 % pour des animaux de 130 à 175 grammes et de 59,5 % pour ceux de 200 à 275 grammes.

Hess, Berliner et Weinstock<sup>(203)</sup> trouvent exactement 57 grammes chez un rat normal de 122 grammes.

Il n'est pas indifférent, dans la confrontation des résultats, de comparer des animaux de même poids ou de même âge. Il est constant, en effet, nos essais en apportent une preuve nouvelle, que la vitesse de croissance des animaux normaux, rachitiques ou protégés, est très différente.

C'est pourquoi il apparaît comme plus rationnel à notre sens de comparer les variations de tissus formés dans un même temps.

D'ailleurs, même pour des animaux normaux, les chiffres des auteurs sont très variables. Si l'on prend au départ des expériences des rats de 45 grammes, ils atteignent ce poids, d'après Karelitz et Shohl<sup>(204)</sup>, en vingt-huit à trente jours

(202) BETCKE, STEENBOCK, NELSON, *J. Biol. Chem.*, 1923, **58**, (4), 71.

(203) A. F. HESS, F. S. BERLINER, WEINSTOCK, *J. Biol. Chem.*, 1931-1932, **94**, 9.

(204) S. KARELITZ et SHOHL, *J. Biol. Chem.*, 1927, **73**, 665; *ibid.*, 658. Voir aussi SHOHL et BENNETT, *ibid.*, 1927, **74**, 247.

(dans les conditions où nous sommes placé, vingt-quatre jours). Pour Betcke, Steenbock et Nelson<sup>(205)</sup>, ces rats de vingt-quatre jours présentent un poids de 45 grammes à 60 grammes et atteignent 200 à 275 grammes en soixante-six jours; cependant que, du travail de Dutcher<sup>(206)</sup>, on déduit un poids de 170 grammes seulement, qui s'abaisse à 127 grammes dans la courbe de croissance du rat mâle tracée par Lecocq<sup>(207)</sup>, d'après Mac Collum, et à 122 grammes dans nos expériences.

Ces constatations nous inclinent, en définitive, à tirer parti du sens général des expériences, plutôt que de rechercher une correspondance trop absolue des résultats.

\*  
\* \*

Les animaux rachitiques, au contraire des autres, présentent une diminution sensible du taux de cendres, résultats conformes à ceux obtenus par Hess, Berliner, Weinstock<sup>(208)</sup>.

| Rats rachitiques.<br>Poids. | Teneur en cendres<br>de l'os entier |
|-----------------------------|-------------------------------------|
| 84 grammes .....            | 48,1                                |
| 84 grammes .....            | 35,1                                |
| 80 grammes .....            | 38,1                                |

On retrouve d'ailleurs dans le poids des os pesés, dégraissés et séchés, les variations signalées dans le poids total des corps.

|                      | Âges (jours). | Poids. | Poids<br>du fémur. |
|----------------------|---------------|--------|--------------------|
| Rat normal .....     | 89            | 140    | 0,2445             |
| Rat rachitique ..... | 119           | 120    | 0,139              |
| Rat rachitique ..... | 85            | 78     | 0,1008             |
| Rat préservé .....   | 120           | 147    | 0,197              |

(205) BETCKE, STEENBOCK, NELSON, *J. Biol. Chem.*, 1923, **58**, (4), 71.

(206) R. A. DUTCHER, N. CREIGHTON, H. A. ROTHROCK, *J. Biol. Chem.*, 1923, **66**, 401.

(207) E. LECOCQ et R. PERROT, *Bull. Soc. thérap.*, 1921, **26**, 67.

(208) HESS, F. S. BERLINER, M. WEINSTOCK, *J. Biol. Chem.*, 1931-1932, **94**, 9.

Si l'on compare par leur tranche des fémurs préalablement brisés de rats rachitique et normal adultes, le tissu osseux apparaît nettement plus mince chez les premiers; en même temps que le triangle formé par la ligne âpre est spongieux et non rempli de tissu osseux compact, comme il est normal.

2° *Teneur des os en calcium et phosphore.* — Les taux de calcium et de phosphore sont très inférieurs au niveau normal chez les rats rachitiques; en outre, le tissu osseux est différent. La balance Ca/P est rompue en faveur du calcium. Chez les animaux soumis aux régimes irradiés, nous trouvons les taux de calcium et de phosphore sensiblement normaux pour les animaux adultes; Kramer et Shear<sup>(209)</sup> donnent les chiffres suivants :

Rats adultes : P = 10,2; Ca = 23,29; Ca/P = 2,34,  
et Kramer, Shear, Mac Kensie<sup>(210)</sup> :

Rat témoin : Ca = 18,3; P = 7,9; Ca/P = 2,3.

Le rapport Ca/P accuse cependant dans notre cas un léger excès de Ca. Alquier<sup>(211)</sup>, étudiant l'action du lait sec et irradié sur le rachitisme expérimental du rat, a rencontré le même phénomène et suppose que les tissus formés contiennent plus de carbonate de calcium que chez les animaux de croissance normale.

Les résultats que nous rapportons renforcent cette conclusion, déjà énoncée par Alquier, « que la guérison du rachitisme contrôlée cliniquement et radiologiquement ne coïncide pas toujours avec le retour des os à leur minéralisation normale ».

Les cas étudiés ici sont de thérapeutique préventive, mais la conclusion est analogue; il serait souhaitable, ainsi que le demande Alquier, que les recherches sur la composition des os des sujets rachitiques, guéris ou prévenus par les régimes

---

(209) B. KRAMER et Mg. SHEAR, *J. Biol. Chem.*, 1928, **79**, 147.

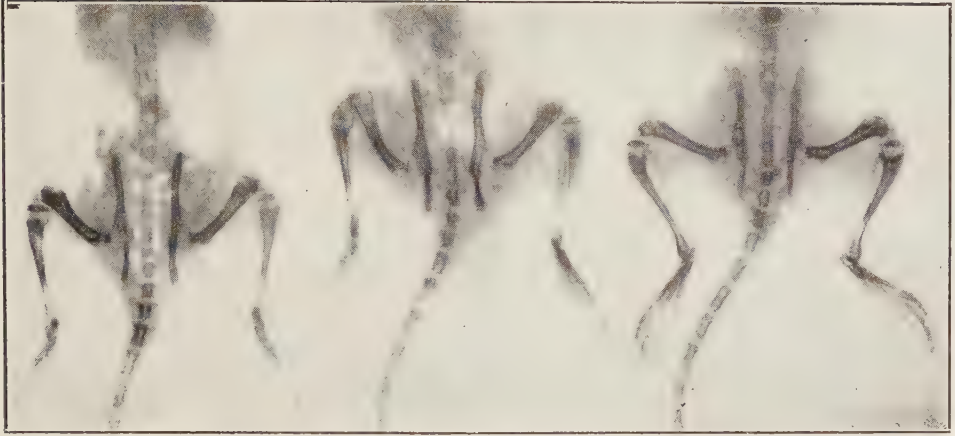
(210) B. KRAMER, Mg. SHEAR, Mac. KENZIE, *J. Biol. Chem.*, 1929, **82**, 555.

(211) J. ALQUIER, *Bull. Soc. Sc. hyg. aliment.*, 1930, **18** (2 et 3), 84.

PLANCHE XII

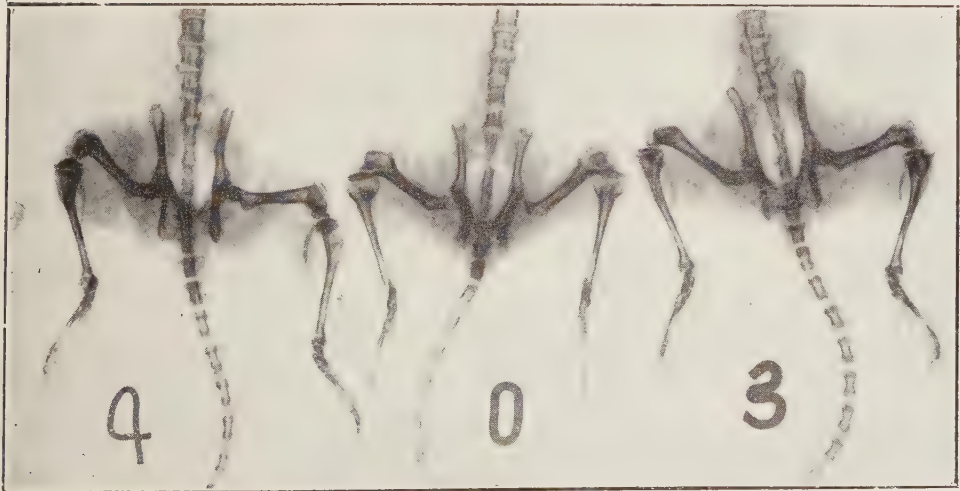
Traitement curatif.

Rats ♀



Avant traitement.

PLANCHE XIII

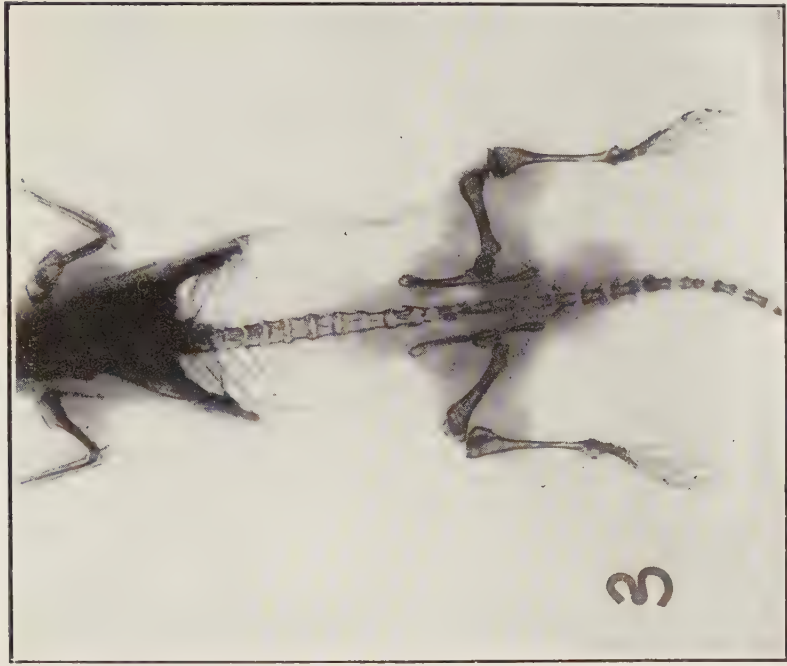


Après traitement. Le rat 0 = témoin non traité.



Traitement curatif.

Rats ♂.



Après traitement. — Rat 0 non traité (témoin).



PLANCHE XIV *bis*

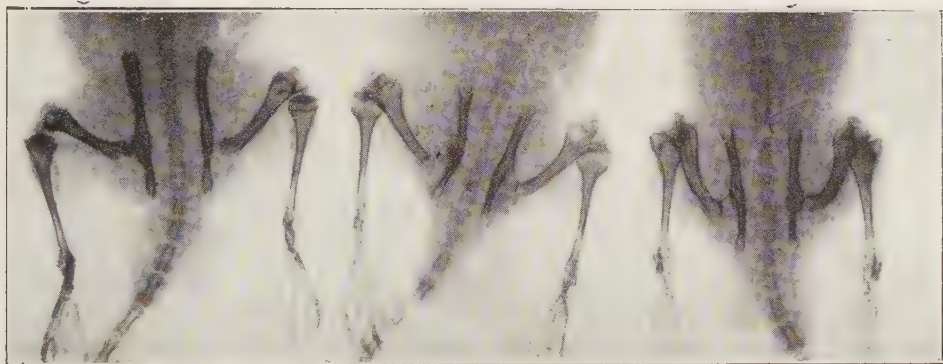
Rat ♂





PLANCHE XV

Régime limite.



Régimes : 3 *ter*

Pâtes non irradiées.

3 *bis*



alimentaires étudiés, apportent un plus grand nombre de données que celles dont nous disposons actuellement.

#### B. — TRAITEMENT CURATIF.

Dans un second groupe d'essais, le traitement curatif fut institué. Des rats du poids de 45 grammes furent placés au régime rachitigène de Pappenheimer jusqu'au moment où les radiographies montrèrent un rachitisme net (pl. XII).

Divisés en trois lots, les animaux reçurent alors les différents régimes décrits précédemment, et, en trente jours, l'examen radiographique montra une calcification très nette chez les animaux alimentés par les pâtes irradiées (pl. XIII, radios 4 et 3, rats ♀, et pl. XIV, radios 4 et 3, rats ♂; radios 0 : témoins).

Cependant, si les os se sont calcifiés rapidement, les déformations osseuses ont persisté, notamment l'élargissement de l'extrémité proximale du tibia, surtout chez les rats n° 3, traités par le régime irradié au minimum.

Ces observations ont été complétées par la recherche de la limite d'activité des pâtes irradiées. Deux régimes furent constitués sur les bases du régime D de Pappenheimer, mais en remplaçant la farine par un mélange de pâtes irradiées et non irradiées, comme suit :

##### Régime 3 bis.

##### Régime 3 ter.

|                           |      |                          |      |
|---------------------------|------|--------------------------|------|
| Pâtes non irradiées ....  | 75 % | Pâtes non irradiées .... | 25 % |
| Pâtes irradiées 3 m. .... | 25 % | Pâtes irradiées .....    | 75 % |

Dressées, les courbes de poids montrèrent la sensible égalité de croissance pour les animaux au régime 3 ter, et ceux nourris précédemment par les pâtes irradiées trois minutes (voir graphique I). Les courbes des individus au régime 3 bis se confondent avec celles des sujets alimentés par les pâtes non traitées (voir graphique I).

En conséquence, nous n'avons pas jugé utile de rapporter ces courbes pour ne pas alourdir les graphiques.

La calcification a été péniblement obtenue avec le régime 3 *bis*, et, dans ce cas, les déformations osseuses sont très marquées.

Les résultats procurés par le régime 3 *ter* sont intermédiaires entre les précédents et ceux provoqués par les autres régimes, où les pâtes irradiées sont comprises à un taux plus élevé (voir pl. XV). Enfin les radiographies de la planche XVI illustrent les effets obtenus par la persistance des régimes pendant six mois.

\*  
\* \*

### *Conclusions.*

Les conclusions de cette étude peuvent ainsi être résumées:

a) Le remplacement de la farine commerciale du régime D de Pappenheimer par une farine irradiée un temps très court (5 m.), guérit ou prévient le rachitisme expérimental du rat; les examens cliniques, radiographiques, sont favorables à cette conclusion.

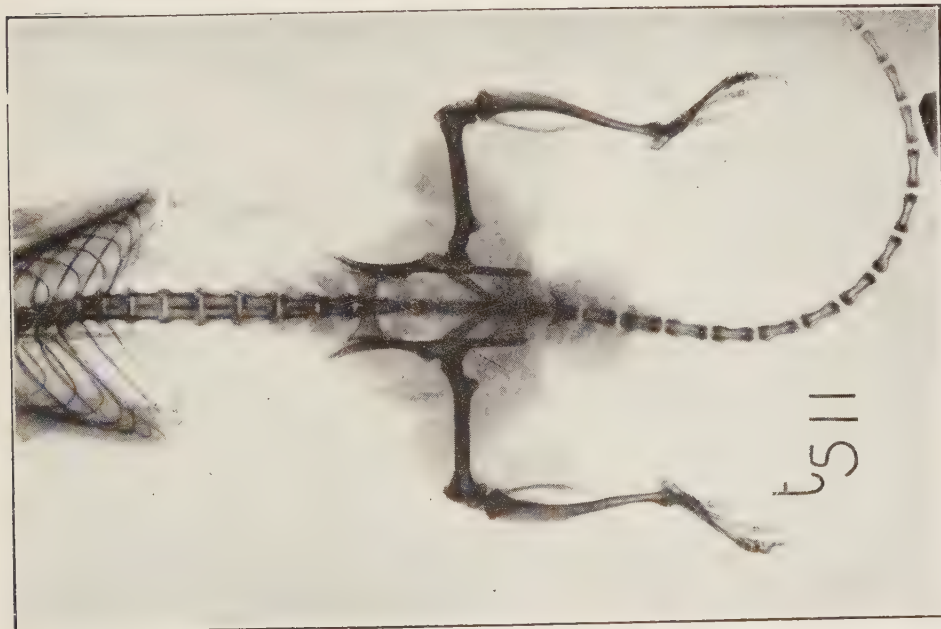
b) Il semble cependant que la quantité de tissu osseux formé est moindre chez les animaux ainsi nourris que chez les individus normaux. Les teneurs en calcium et en phosphore se rapprochent de la normale; on note cependant un léger excès de calcium.

c) La constatation d'Alquier « que la guérison du rachitisme contrôlée cliniquement et radiographiquement ne coïncide pas toujours à leur minéralisation normale » semble devoir être confirmée.

d) L'opinion de Gunderson<sup>(212)</sup> sur les aliments irradiés mérite d'être rapportée en conclusion : « Quelques savants inclinent à croire que la puissance des nourritures irradiées

---

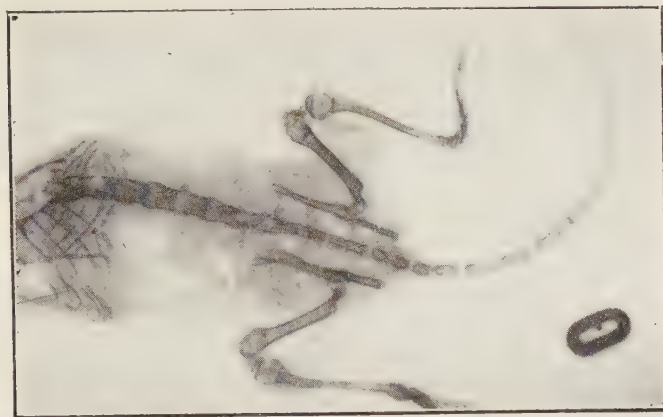
(212) GUNDERSON, *Cereal chemistry*, 1930, 7, 404.



t 511 : Pâtes irradiées 5.  
Squelette de rat nourri de pâtes irradiées 5.



d 591 : Pâtes irradiées 3'.  
Squelette de rat nourri de pâtes irradiées 3'.



0 : Pâtes non irradiées.  
Squelette de rat nourri de pâtes.



est si basse qu'elle est négligeable. Cependant, les *aliments irradiés* ne sont pas destinés à supplanter l'huile de foie de morue ou les stérols irradiés, qui sont des produits médicaux...

*Il n'est pas nécessaire ni même désirable que ces aliments irradiés aient une puissance en vitamine D comparable à ces produits médicaux. Etant donné leur grande consommation, ils augmentent d'une façon très appréciable les propriétés antirachitiques de l'alimentation ordinaire, qui ne renferme dans la plupart des cas ni huile de foie de morue ni stérols irradiés.*

---

## RECHERCHE DE L'AGENT RESPONSABLE DE L'ACTION DES FARINES IRRADIEES SUR LE RACHITISME

---

### *L'ergostérol irradié est-il la seule provitamine?*

Les remarquables recherches dont nous avons parlé ont mis hors de doute l'obtention de la vitamine D à partir de l'ergostérol irradié; cependant, certains auteurs ont accordé à d'autres stérols et au cholestérol lui-même le pouvoir anti-rachitique provoqué par leur irradiation ultra-violette.

Jendrassik et Kemenyffi, en 1927<sup>(213)</sup>, arrivèrent à la conclusion de la présence de la provitamine dans le cholestérol hydraté, à l'état naturel, jusqu'à ce qu'un équilibre soit atteint; l'enlèvement de la provitamine détruisant l'équilibre provoque une nouvelle formation jusqu'au rétablissement de l'équilibre. Ils arrivent ainsi à l'opinion que la vitamine est une compagne naturelle du cholestérol hydraté et sont opposés à l'idée que ce soit simplement une souillure.

Ils s'appuient sur ce que l'on obtient par fractionnements successifs de cholestérol irradié actif, par l'alcool éthylique, puis irradiation du cholestérol inactif résiduel, une réactivation du même degré que précédemment. Le procédé peut être renouvelé plusieurs fois; enfin du cholestérol, traité au brome puis réduit et traité par l'eau, est activable.

Pour J. R. Loofbourow (1931)<sup>(214)</sup>, les expériences de Jendrassik et Kemenyffi n'apportent pas la preuve de

---

(213) JENDRASSIK et KEMENYFFI, *Biochem. Z.*, 1927, **189**, 180.

(214) J. R. LOOFBOUROW, *Bul. of. Basic. Sc. Research*, 1931, **3**, (2), 137.

l'absence de cholestérol dans les fractionnements successifs. D'ailleurs, dans un travail postérieur à 1928, Jendrassik et Kemenyffi <sup>(215)</sup> décrivent l'ergostérol comme étant un véritable support de la vitamine.

Bills Honeywell et Mac Nair, en 1928 <sup>(216)</sup>, étudiant au point de vue biologique du cholestérol purifié au charbon de sang de Merck, ou de nombreuses fois par le brome, examinant aussi un cholestérol traité deux fois par le brome par Windaus, et dont l'inactivité biologique avait été attestée par Hess, prétendent que les doses employées étaient insuffisantes à mettre en évidence l'efficacité de tels échantillons. Ils obtinrent des résultats positifs en utilisant des doses trente fois plus considérables que celles employées dans les expériences classiques. Leur conclusion, d'ailleurs critiquée par Loofbourow <sup>(217)</sup>, est que l'ergostérol n'est pas le seul corps activable. Par ailleurs, ayant rencontré des bandes d'absorption 2935, 2820, 2690, A, de l'ergostérol dans un échantillon de cholestérol hautement purifié par le brome, ils suggèrent la possibilité que les traces d'ergostérol puissent se former continuellement comme produit de dégradation du cholestérol. Par là, ils rejoignent Jendrassik et Kemenyffi.

Kon, Daniels, Steenbock, en 1929 <sup>(218)</sup>, répètent les expériences de Bills Honeywell et Mac Nair, employant un cholestérol deux fois traité au brome et un cholestérol purifié par le charbon « Norit » et par le charbon animal de Merck. Ils entreprennent des essais curatifs et préventifs sur le rat; et, bien que les cures complètes n'aient pas été obtenues, ils trouvent une action curative suffisante pour confirmer les résultats de Bills Honeywell et Mac Nair, que les cholestérols purifiés sont quelque peu antirachitiques quand ils sont irradiés. Toutefois, ils émettent l'opinion que ce résultat est dû à des traces d'ergostérol. En effet, ayant sévèrement purifié

---

(215) JENDRASSIK et KEMENYFFI, *Biochem. Z.*, 1928, **201**, 269.

(216) BILLS HONEYWELL et MAC NAIR, *J. Biol. Chem.*, 1928, **76**, 231.

(217) LOOFBOUROW, *loc. cit.*, p. 143.

(218) KON-DANIEL et STEENBOCK, *J. Am. Chem. Soc.*, 1928, **50**, 2373.

par  $\text{MnO}^4\text{K}$  un échantillon de cholestérol, celui-ci se révéla entièrement inactivable.

Koch, Koch et Rugins, en 1929 <sup>(219)</sup>, retrouvent les résultats de Bills Honeywell et Mac Nair sur l'activité du cholestérol purifié. La comparaison du spectre du cholestérol ordinaire avec ceux des différentes solutions d'ergostérol contiendrait 1/1.000 partie d'ergostérol, cependant que leurs essais biologiques mettent en évidence une activité de 1/100 de celle de l'ergostérol. Enfin ils renforcent les conclusions de Bills Honeywell et Mac Nair, en montrant une activité de l'ordre de 1/30 à 1/70 de celle du cholestérol irradié pour des échantillons traités au brome ou bouillis avec  $\text{MnO}^4\text{K}$ . D'ailleurs, le chauffage dans certaines conditions exalte l'activité des échantillons purifiés.

***Action antirachitique possible des phytostérols,  
en particulier du sitostérol.***

Ces travaux autorisent à rechercher si d'autres stérols peuvent présenter une activité physiologique à la suite d'une exposition aux rayons ultra-violet, sans d'ailleurs préjuger si cette activité leur appartient en propre ou si elle est due à la présence de traces d'ergostérol, qui serait ainsi un corps très répandu.

Hess, Weinstock et Helman, en 1925-1926 <sup>(220)</sup>; puis Hess, Weinstock <sup>(221)</sup>, avaient obtenu avec le phytostérol des résultats positifs.

Rosenheim et Webster, en 1927 <sup>(222)</sup>, et Hesse et Windaus <sup>(223)</sup> trouvèrent que le phytostérol, à l'image du cholestérol, ne peut être activé par sa purification par le brome

---

(219) KOCH, KOCH et RAGINS, *J. Biol. Chem.*, 1929, **85**, 141.

(220) HESS, WEINSTOCK et HELMAN, *J. Biol. Chem.*, 1925, **63**, 305.

(221) HESS, WEINSTOCK, *J. Biol. Chem.*, 1925, **64**, 181, 192.

(222) ROSENHEIM et WEBSTER, *Lancet*, 1927, **1**, 306; *Biochem. J.*, 1927, **21**, 389.

(223) HESS et WINDAUS, *Proc. Soc. Exp. Biol. and Med.*, 1927, **24**, 369.

ou d'autres moyens (charbons); ce résultat impliquerait l'idée d'une impureté seule activable, accolée au phytostérol.

Fabre et Simonnet, étudiant, en 1929 <sup>(224)</sup>, l'activité biologique du zymostérol irradié, stérol dextrogyre de la levure, décrit par Penau et Tanret <sup>(223)</sup>, lui trouvèrent un pouvoir de l'ordre de 1/100 de l'ergostérol irradié, mais remarquèrent cependant que cette action pouvait être attribuée à des traces suffisantes d'ergostérol souillant le zymostérol.

C'est aussi l'opinion de J. R. Loofbourow <sup>(226)</sup>, qui rappelle que Hume, Smith et Smedley Mac Lean, en 1928 <sup>(227)</sup>, avaient établi que le zymostérol irradié n'a pas de propriétés antirachitiques; Rosenheim et Webster <sup>(228)</sup>, montrèrent encore que le fongistérol doit son activité à la présence de 5/100 d'ergostérol.

Récemment, Wadel <sup>(229)</sup> a constaté, en des essais simultanés, sur le rat, le poulet, que le cholestérol irradié est beaucoup plus efficace pour prévenir les accidents rachitiques du poulet que la dose correspondante d'ergostérol irradié (évalué en unité rat). Son activité est identique à ce point de vue à celle de la vitamine D de l'huile de foie de morue. Le constituant provitaminique du cholestérol semble donc, si l'on en croit cet auteur, différent de l'ergostérol. Hess et Anderson <sup>(230)</sup> s'adressèrent aux stérols extraits de l'huile de maïs, les sitostérols, et observèrent des divergences très nettes dans leur action après irradiation.

Ces sitostérols ont été divisés par les auteurs en  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ , sitostérols d'après leur solubilité dans les liqueurs d'épuisement et de cristallisation.  $\beta$  et  $\gamma$  se montrent moins solubles que  $\alpha$ , qui reste dans les eaux mères de cristallisations fractionnées. Et alors que  $\beta$  et  $\gamma$  sont remarquablement stables,

---

(224) FABRE et SIMONNET, *C. R. Ac. Sc.*, 1929, **188**, 1312.

(223) PENAU et TANRET, *C. R. Ac. Soc.*, 1929, **188**, 1317.

(226) J. R. LOOFBOUROW, *Bul. of. Basic. Sc. Research*, 1931, **3**, (2), 139.

(227) HUME, SMITH, SMEDLEY MAC LEAN, *J. Soc. Chem. Indust.*, 1928, **47**, 537.

(228) ROSENHEIM et WEBSTER, *Lancet*, 1927, **2**, 622; *Biochem. J.*, 1929, **23**, 1426.

(229) J. WADEL, *J. Biol. Chem.*, 1934, **105**, 711.

(230) HESS et ANDERSON, *J. Biol. Chem.*, 1927, **74**, 651.

$\alpha$  paraît se transformer aisément au contact de l'air en un corps jaune d'odeur rance. Irradiés, les sitostérols  $\beta$  et  $\gamma$  se montrent inactifs, mais l' $\alpha$ -sitostérol fraîchement préparé et non oxydé fit preuve d'activité antirachitique.

Ces derniers résultats nous intéressent, car il paraît ne pas y avoir une bien grande différence entre les stérols de certaines graminées alimentaires : maïs, avoine, froment.

### *Le stock stérolique des huiles de froment.*

Nous avons vu que l'insaponifiable des huiles de froment comptait une fraction importante de stérols. Nous reviendrons dans un prochain paragraphe sur le taux qu'il convient de leur attribuer d'après nos recherches.

Examinons de suite la nature de ces stérols, en divisant l'exposé en deux parties :

- A. Les stérols libérés;
- B. Les stérols combinés.

#### A. — Les stérols libérés.

Rittenhausen, en 1863<sup>(231)</sup>, signale la présence d'un corps analogue au cholestérol dans le blé. Pour Burian, en 1897<sup>(232)</sup>, il existe deux stérols : l'un, le sitostérol, auquel il donna la formule  $C^{27}H^{44}O$ , P. F. :  $437^{\circ}5$ , rotation spécifique —  $26^{\circ}7$ ; l'autre, le parasitostérol,  $C^{27}H^{44}O$ , P. F. :  $427^{\circ}5$ , rotation —  $20^{\circ}8$ , tous deux trouvés dans l'embryon du grain de blé. Franckforter et Harding, en 1899<sup>(233)</sup>, identifièrent le stérol du germe du blé au paracholestérol tiré de l'*Aethalium Septicum* par Reinke et Roderwald, en 1882<sup>(234)</sup>, de formule

---

(231) RITTENHAUSEN, *Zeits. f. Prakt. Chemie*, 863, **88**, 145.

(232) BURIAN, *Monatsh. f. Chem.*, 1897, **18**, 551.

(233) FRANCKFORTER et HARDING, *J. Am. Chem. Soc.*, 1899, **21**, 758.

(234) REINKE et RODERWALD, *Lieb, ann.*, 1881, **207**, 229.

$C^{27}H^{46}O$ , P. F. :  $134^{\circ}5$ ,  $[\alpha]_D = -27^{\circ}8$ , alcool monovalent, lévogyre d'après Klobb<sup>(235)</sup>. Ritter, en 1901<sup>(236)</sup>, ne trouva, au contraire de Burian, qu'un seul stérol, qu'il amena par cristallisations répétées du point de fusion de  $132^{\circ}$  à  $136^{\circ}5$ . Il lui attribua la formule plus tard reconnue exacte (Windaus):  $C^{27}H^{46}O$ ,  $[\alpha]_D = -33^{\circ}9$ .

Pickard et Yates, en 1908<sup>(237)</sup>, considèrent le germe de blé comme la meilleure source de phytostérol.

Power et Solvay, en 1913<sup>(238)</sup>, rencontrèrent aussi le sitostérol (P. F. :  $138^{\circ}$ ) dans l'insaponifiable de l'huile de germe de blé. Ellis, en 1918<sup>(239)</sup>, confirma les observations de Ritter et ne trouva dans la farine de blé qu'un stérol de P. F. :  $137^{\circ}5$ , ce serait le sitostérol. Dans le son, il en existe un autre de P. F.  $142^{\circ}$ .

Mais il appartenait à Anderson et à ses collaborateurs de préciser la nature des stérols des céréales. Dans l'albumen du blé, Anderson et Nabenhauer, en 1924<sup>(240)</sup>, retrouvent le sitostérol et le dihydrositostérol qu'Anderson<sup>(241)</sup> avait déjà retiré du maïs.

Le dihydrositostérol est un stérol saturé  $C^{27}H^{47}OH$ , P. F. =  $144^{\circ}$ - $145^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D + 25,82$  dans  $HCCL^3$ . Il est surtout contenu dans le son de blé, et les farines en contiendront en raison directe de leur taux d'extraction. Le sitostérol est un corps non saturé, P. F. =  $137^{\circ}$ - $137^{\circ}5$ ;  $[\alpha]_D - 33^{\circ}46$  dans  $HCCL^3$ .

Revenant plus tard sur ces deux stérols, après avoir vainement essayé de les obtenir à l'état de pureté par la méthode de bromuration de Bondszinski<sup>(242)</sup> ou par la cristallisation fractionnée, Anderson et Nabenhauer, en 1924<sup>(243)</sup>, séparent

---

(235) KLOBB, *Bull. Sc. Pharmacol.*, 1910, **17**, (4), 229.

(236) RITTER, *Zeits. f. Physiol. Chem.*, 1902, **34**, 461.

(237) PICKARD et YATES, *J. Chem. Soc.*, 1908, cités d'après KLOBB, *loc. cit.*, 1910, **17**, (3), 163.

(238) POWER et SOLVAY, *Pharm. J.*, 1913, **91**, 117.

(239) ELLIS, *Biochem. J.*, 1918, **12**, 160.

(240) ANDERSON et NABENHAUER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 1717.

(241) ANDERSON, *J. Am. Chem.*, 1924, **46**, 1450.

(242) BONDSZINSKI et HUMMICKI, *Zeits. Physiol. Chem.*, 1896, **22**, 396.

(243) R. J. ANDERSON, F. NABENHAUER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1924, **46**, 1957.

le sitostérol du dihydrositostérol en utilisant la réaction de Liebermann<sup>(244)</sup>, en remplaçant le chloroforme par un solvant mieux approprié, le tétrachlorure de carbone, et par une addition ultime d'eau. Le stérol non saturé reste lié à l'acide sulfurique, et le stérol saturé passe dans le solvant organique.

Etudiant l'huile de germe de blé, Anderson, Schriner et Burr, en 1926<sup>(245)</sup>, obtinrent à partir de l'insaponifiable deux fractions : l'une, peu soluble, qui, acétylée et bromurée, débromurée et acétylée à nouveau et saponifiée, donne deux fractions stéroliques  $\beta$  et  $\gamma$ ; tandis que la partie plus soluble après cristallisation et acétylation, puis hydrolyse par la potasse alcoolique, libère une troisième fraction  $\alpha$  de propriétés différentes des composés  $\beta$  et  $\gamma$ .

L'auteur et ses collaborateurs ont isolé les mêmes corps ou des corps très voisins de l'huile de maïs<sup>(246)</sup> et de l'huile de riz<sup>(247)</sup>.

Mais Antoniani<sup>(248)</sup>, au résultat de ses recherches sur les stérols de l'huile de riz, déclare que les différentes fractions décrites par Anderson et Nabenhauer ne sont pas des termes distincts, mais des mélanges en quantités variables d'une seule stérine, le sitostérol, et de son dihydrodérivé.

Le sitostérol  $\gamma$  pur fond vers  $141^\circ$  (Bonstedt, 1928)<sup>(249)</sup>. Sa rotation spécifique est de  $-42^\circ$  à  $-46^\circ$ .

Les rotations de  $\alpha$  et  $\beta$  sitostérols ne sont pas bien connues, mais vraisemblablement vers  $-25^\circ$ ,  $-35^\circ$ .

D'ailleurs, Hess et Anderson<sup>(250)</sup> avaient étudié les propriétés physiologiques des  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  sitostérols, et avaient conclu à l'inactivité de  $\beta$  et  $\gamma$  et à une action curative du rachi-

(244) LIEBERMANN, *Bull. Chem. Jes.*, 1894, **18**.

(245) R. J. ANDERSON, R. L. SCHRINER et G. O. BURR, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 2987.

(246) R. J. ANDERSON et R. L. SCHRINER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 2976.

(247) R. J. ANDERSON et F. P. NABENHAUER, *J. Am. Chem. Soc.*, 1926, **48**, 2972.

(248) C. ANTONIANI, *Atti, reale. Acad. dei Lincei (Rendiconti)*, 1932, **46**, (10), 510.

(249) K. BONSTEDT, *Zeits-physiol. Chem.*, 1918, **176**, 269.

tisme par la fraction  $\alpha$  irradiée par les rayons ultra-violet. En ce qui concerne  $\beta$  et  $\gamma$ , le traitement au bromure rendait ces produits inactivables; mais  $\alpha$ , simplement acétylé et saponifié, pouvait, d'après les travaux déjà cités de Windaus, être biologiquement actif. Ces derniers résultats posaient à nouveau la question de l'activité physiologique possible de stérols différents de l'ergostérol.

#### IDENTIFICATION DE L'ERGOSTÉROL.

Si l'ergostérol est le seul précurseur antirachitique, écrivaient Hess et Anderson<sup>(250)</sup>, il est évident que ce stérol doit être universellement présent dans toutes les graisses d'origine animale ou végétale qui sont capables d'être activées par les radiations ultra-violettes. Ceci est une conception excessivement hardie. Des recherches chimiques et biologiques très longues seront nécessaires avant de savoir si certains stérols autres que l'ergostérol peuvent contribuer à l'activité antirachitique de la matière irradiée. »

Les résultats positifs que nous avons obtenus par l'emploi des farines exposées aux rayons ultra-violet nous a amené à rechercher la nature du corps responsable de cette activité. Nous avons tout d'abord examiné au spectrographe (*a*) à optique de quartz en lumière ultra-violette (*b*) quelques phytostérols et cholestérols du commerce. Dans tous les échantillons examinés, nous avons retrouvé les bandes caractéristiques de l'ergostérol à 2.935—2.820—2.700—2.600 Å.

Après avoir saponifié une quantité importante d'huile de blé — 1 kilo — nous avons extrait l'insaponifiable par l'éther éthylique et chassé le solvant. Nous avons obtenu plusieurs fractions de stérol.

---

(250) A. F. HESS et R. J. ANDERSON, *J. Biol. Chem.*, 1927, **74**, 651.

(*a*) Ce spectrographe nous a été confié par M. MERCIER, professeur de physique à la Faculté des Sciences de Bordeaux; nous sommes particulièrement heureux de lui exprimer ici toute notre sincère reconnaissance.

(*b*) De la lampe de CHALLONGE et LAMBREY.

Des essais spectrographiques comparatifs avec des solutions diluées d'ergostérol nous ont montré la présence de ce dernier corps dans le phytostérol de froment. Un dosage estimatif, opéré par comparaisons à l'œil des égalités de noircissement, nous a fait fixer, en première approximation, la teneur des farines à 75 γ % en ergostérol.

La plaque C (pl. XVII) rend compte de cette expérience.

Le graphique V, obtenu en portant les largeurs d'onde en abscisse et les densités  $\left(\Delta = \log \frac{I_0}{I}\right)$  en ordonnées, montre bien la parfaite concordance des maxima et des minima, et l'absorption spécifique de l'ergostérol dans le sitostérol.

Nous avons dès lors cherché à préciser les quantités d'ergostérol que l'on pouvait rencontrer dans les produits de minoterie.

Nous avons obtenu, grâce à la courtoisie de MM. Fournier, directeur, et Pfaff, chef de fabrication des Grands Moulins de Bordeaux, auxquels nous exprimons nos vifs remerciements, les échantillons suivants :

Farine de tête de la mouture : 1<sup>er</sup> convertisseur;  
Farine de queue de la mouture : 13<sup>e</sup> convertisseur;  
Farine panifiable, taux d'extraction 70 % environ;  
Germe industriels.

Les échantillons ont été prélevés sur la même mouture d'un mélange de blé du pays.

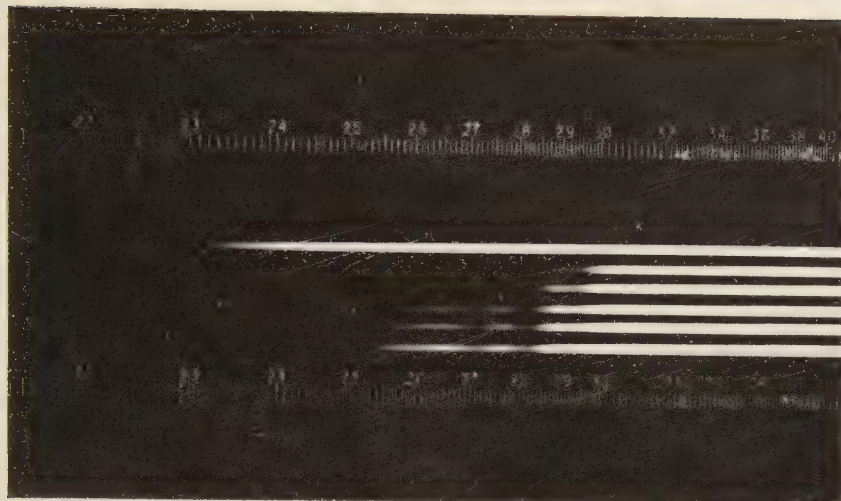
Les germes ont été broyés et les farines mélangées à du sable soigneusement calciné au préalable (a).

Notre première expérience nous avait montré qu'il fallait posséder une quantité suffisante de phytostérol pour permettre le dosage ultérieur de l'ergostérol. Dès lors, il nous a fallu traiter des fractions assez importantes (5 kg. 800) de produits. M. Desbordes, préparateur à la Station agronomique, qui voudra bien trouver ici les marques de notre gratitude, a

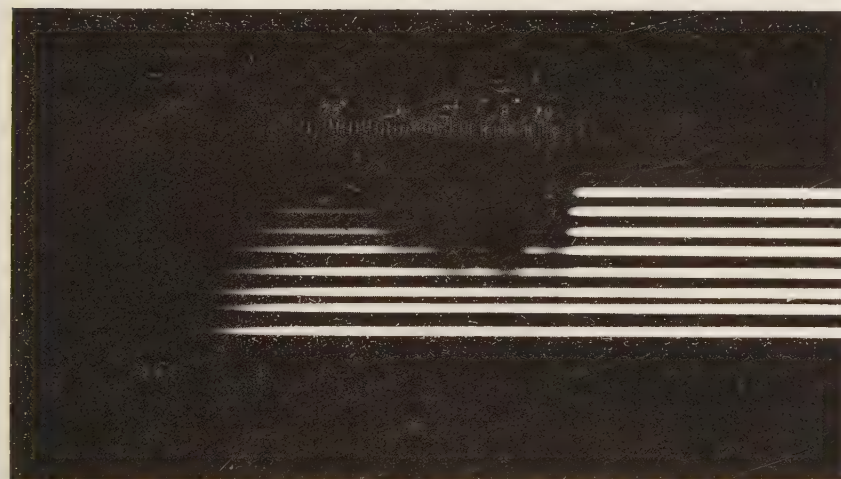
---

(a) La purification du sable doit être soigneusement contrôlée, car, après épuisement à l'éther, on obtient un résidu donnant la réaction de LIEBERMANN-BURCHARD : différents stérols ont été séparés dans les terres et les sables.

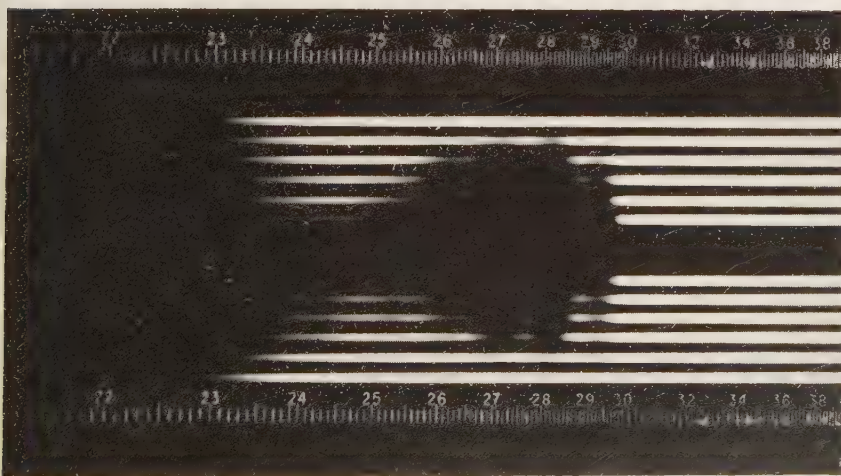
# PLANCHE XVII



A. — Cholestérol  
de Merck.



B. — Ergostérol  
de Merck.



C. — Ergostérol

Solvant

0.002 %

0.003 %

0.004 %

0.005 %

0.008 %

Sitostérol du blé.

0.75 %

0.66 %

0.5 %

0.4 %

0.2 %

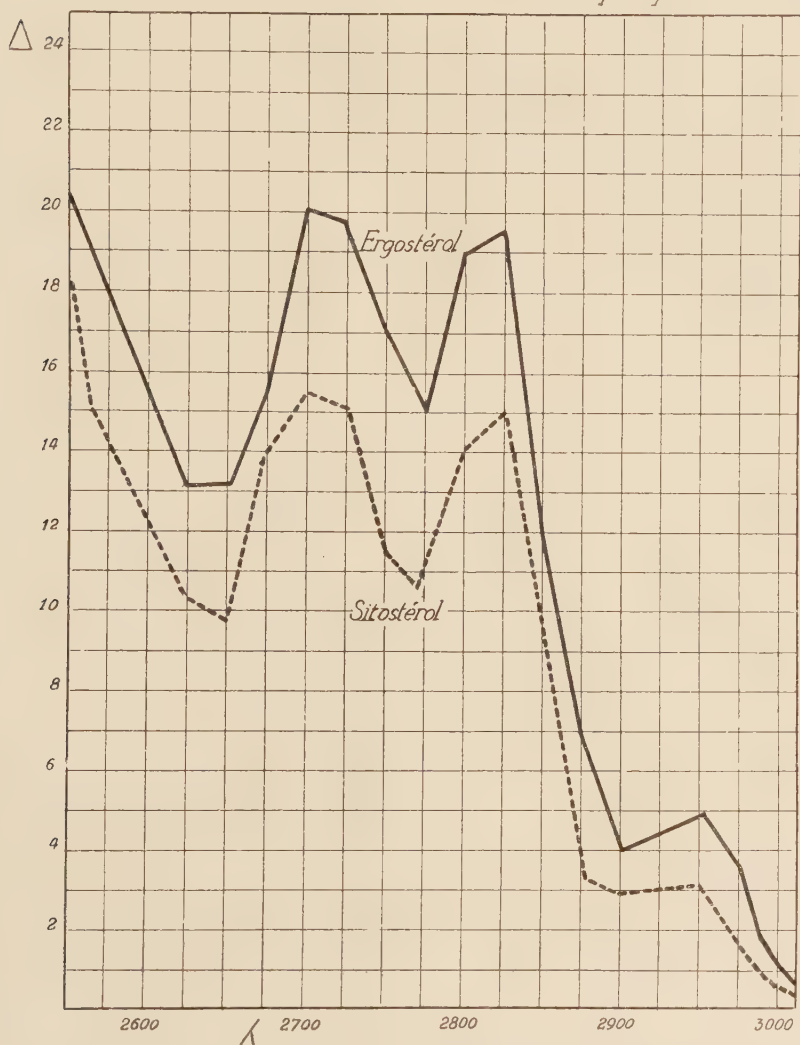
Solvant.

Exposition = 45". Cellule de 20 mm.



construit, en s'inspirant des indications de Vigreux<sup>(251)</sup>, avec une allonge d'une capacité de 15 litres, un appareil d'épuisement continu.

*Graphique V*



Les échantillons furent traités par l'éther éthylique, le solvant fut ensuite chassé par distillation, dans une atmosphère

(251) H. VIGREUX, *Bull. Soc. chim. fr.*, 1909, 5, (4), 699.

d'azote, en s'aidant d'un vide partiel. L'huile obtenue fut alors saponifiée, suivant la méthode de Bömer, décrite par Marcusson<sup>(232)</sup>. La solution de savon, traitée par l'eau, fut ensuite épuisée par l'éther éthylique pour entraîner l'insaponifiable. Cette méthode est fort longue, mais le procédé à la digitonine<sup>(233)</sup> est inapplicable ici, par suite de la quantité traitée et du prix de la digitonine.

Nous avons pensé utiliser une supercentrifuge à marche continue, mais les essais entrepris n'ont pas donné de résultats favorables.

Les extractions doivent être assez poursuivies pour entraîner la plus grande partie de l'insaponifiable. Il nous a paru difficile de parvenir à une extraction absolument complète. Après treize épuisements successifs, la distillation des dernières fractions permettait de recueillir encore de très faibles quantités de produit, donnant les réactions colorées des stérols; nous avons arrêté les épuisements quand le liquide éthéré, considéré sous 3 centimètres d'épaisseur, paraissait sensiblement incolore.

Sur l'insaponifiable ainsi obtenu, les opérations suivantes furent entreprises :

Dessiccation dans le vide au B.-M.; prélèvement d'une partie aliquote desséchée à l'étuve à 150° : le chiffre obtenu a permis de calculer les pourcentages de l'insaponifiable à l'état sec.

Il est dissous dans l'acétate d'éthyle chaud; par refroidissement et filtration, on recueille les stérols. Ils sont soigneusement lavés à l'éther de pétrole froid, qui dissout peu de phytostérol. Le lavage est poursuivi jusqu'à l'entraînement de toute trace de pigment. Le filtrat et les liqueurs de lavage concentrées sont soumis à une nouvelle cristallisation. On procède ainsi à quatre précipitations successives, la dernière opérée au moyen de l'alcool. Les stérols obtenus sont dessé-

---

(232) J. MARCUSSON, *Manuel de laboratoire pour l'industrie des huiles et des graisses*, Ch. Béranger, édit., Paris, 1929, p. 69.

(233) J. MARCUSSON, *loc. cit.*, p. 67.

chés sur  $P_2O_5$  dans le vide jusqu'à poids constant, ce qui demande de vingt à vingt-quatre heures.

Le dernier filtrat alcoolique est ensuite amené à un volume connu. 5 cc. sont prélevés et traités par la digitonine à 4 % dans l'alcool, suivant la technique de Penau <sup>(234)</sup>. Les résultats suivants ont été obtenus :

|                                   | TENEUR<br>EN HUILE<br>% de produit. | TENEUR<br>EN INSAPONIFIABLE.<br>% d'huile. | TENEUR<br>EN STÉROL.<br>% <del>d'huile</del> . |
|-----------------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------------|------------------------------------------------|
| Germes industriels..              | 8,23(a)                             | 6,33                                       | 76                                             |
| 13 <sup>e</sup> Convertisseur...  | 2,40                                | 5,8                                        | 68                                             |
| 5 <sup>e</sup> Convertisseur....  | 0,91                                | 5,3                                        | 61                                             |
| 1 <sup>er</sup> Convertisseur.... | 0,71                                | 5,1                                        | 60                                             |
| Farine panifiable...              | 0,91                                | 5,4                                        | 63                                             |

*d'une façon*

Les fractions stéroliques ont été ensuite soumises aux essais spectrophotométriques.

Une détermination préalable a démontré que l'ergostérol, qui est moins soluble que le sitostérol, passe dans les premières fractions. Un dosage sur la quatrième fraction, obtenue à partir du germe, a donné un résultat comparativement très faible. Dans les calculs qui suivent, la fraction obtenue par le digitonoside a été comptée comme dépourvue d'ergostérol. D'ailleurs, en la supposant aussi riche que les autres récoltes, elle n'augmenterait les résultats que du dixième environ.

TECHNIQUE DES MESURES SPECTROPHOTOMÉTRIQUES. — La méthode utilisée est inspirée de celle décrite par Victor Henri <sup>(235)</sup>.

M. Debordes, préparateur à la Station agronomique, a

(234) PÉNAU, *Bull. Soc. biol.*, 1929, **41**, (4), 437.

(a) Aimé Girard a fixé à 12,5 % la teneur en graisse, des germes. Ceux-ci avaient été prélevés à la main sur les grains de blé en expérience. Les germes industriels sont mélangés de débris d'enveloppes, d'où un taux plus faible des matières grasses contenues.

(235) VICTOR HENRI, *Etude de photo-chimie*, Gauthier-Villars, édit, Paris, 1919, p. 7.

bien voulu nous aider dans le montage des appareils et l'exécution des mesures.

On sait que, lorsqu'un rayon lumineux traverse un milieu absorbant liquide l'intensité lumineuse après passage et l'intensité primitive sont liées par la relation :

$$I = I_0 e^{-kcd};$$

qui peut se mettre sous la forme suivante :

$$I = I_0 \times 10^{-acd} \text{ (Bunsen et Roscoe);}$$

$$\text{d'où : } \log \frac{I_0}{I} = acd;$$

$d$  = épaisseur du liquide traversé par le rayon lumineux;

$c$  = concentration du corps absorbant;

$a$  = coefficient d'extinction;

$I$  = intensité lumineuse en présence du corps absorbant;

$I_0$  = intensité lumineuse en l'absence du corps absorbant.

On peut évaluer les intensités lumineuses par leur action sur la plaque photographique. Le noircissement de la plaque est lié à l'intensité de la lumière incidente et au temps de pose par la relation suivante :

$$N = IT;$$

$N$  = noircissement;

$T$  = temps de pose.

Lorsqu'il s'agit de comparer deux intensités lumineuses  $I$  et  $I_0$ , il est commode de faire varier les temps de pose respectifs jusqu'à obtenir des noircissements identiques sur la même plaque. On a alors :

$$\frac{I_0}{I} = \left( \frac{T}{T_0} \right)^n$$

Loi de Schartzchild.

en maintenant les temps de pose dans des limites assez

étroites ( $T$  pouvant varier en général jusqu'à  $7 \times T_0$ )  $n$  est alors suffisamment peu différent de 1 pour que l'on ait :

$$\frac{I_0}{I} = \frac{T}{T_0} \quad .$$

et : 
$$\log \frac{I_0}{I} = \log \frac{T}{T_0}$$

Cet artifice permet de substituer les temps de pose, aisément mesurables sans appareillage coûteux, aux intensités lumineuses.

Une expérience préliminaire permet d'obtenir le coefficient d'extinction du corps actif en partant d'une concentration connue. Cette valeur portée dans la formule (1), en tenant compte de la substitution des temps de poses aux intensités lumineuses, donnera les concentrations  $C_x$  cherchées.

En augmentant les manipulations, mais en se libérant des calculs, on peut faire comparativement varier les concentrations du corps témoin, et du même corps recherche dans la substance en étude, jusqu'à obtenir les égalités de noircissement. A ce moment on a évidemment mêmes concentrations dans les deux cas. Un simple rapport donne la teneur % du corps actif dans la substance support; c'est cette méthode que nous avons employée.

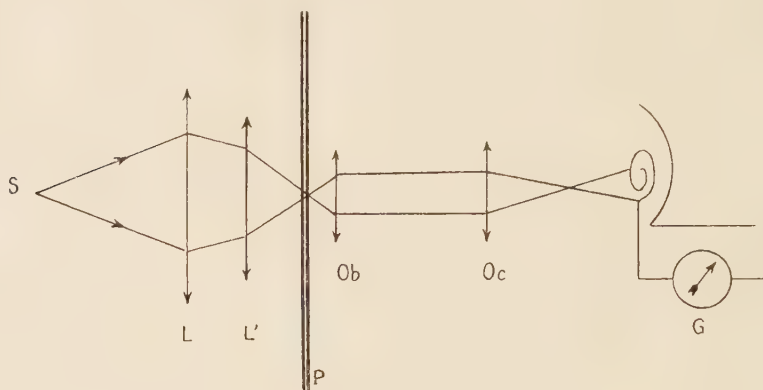
Les égalités de noircissement sont mesurées par le montage suivant :

Un condensateur à deux lentilles  $L$   $L'$  forme une image très petite de la source  $S$  au point choisi de la plaque  $P$ . La lumière émergente est reprise par un objectif faible de microscope et un oculaire et envoyée dans une cellule photo-électrique  $C$  <sup>(a)</sup>. Le courant qui passe est évalué au moyen du galvanomètre  $G$ .

---

(a) En utilisant la cellule photo-électrique pour mesurer des égalités de noircissement, on se met à l'abri des variations propres à la cellule et au galvanomètre, que pourraient provoquer des inégalités d'intensité lumineuse,

Pour deux noircissements égaux, la lumière émergente restera la même si l'intensité de S n'a pas varié et la déviation du galvanomètre ne changera pas.



Des essais préliminaires ont permis de choisir, pour les comparaisons, la longueur d'onde  $\lambda = 2935 \text{ \AA}$ .

Le dépouillement des plaques et les calculs ont donné les résultats suivants :

100 g. de germe du commerce contiennent **1 mg. 2** d'ergostérol;  
100 g. de farine panifiable contiennent **0 mg. 082** d'ergostérol;  
100 g. de farine de tête (1<sup>er</sup> C.) contiennent **0 mg. 046** d'ergostérol;  
100 g. de basse farine (13<sup>e</sup> C.) contiennent **0 mg. 283** d'ergostérol.

Ces chiffres montrent que les farines contenant les parties périphériques de l'albumen et le germe seront plus riches en ergostérol, et, partant, susceptibles, après irradiation, de fournir à l'organisme une source de facteur D qui n'est pas négligeable, ainsi que nous l'avons montré dans l'expérimentation biologique.

## B. — Les stérols combinés.

Nos recherches ont ensuite porté sur la nature des combinaisons des stérols, telles que, naturellement, elles se présentent dans l'huile de blé.

L'épuisement de la farine de froment par l'éther sulfurique

donne un extrait fluide ou solide suivant qu'elle provient d'une partie voisine de l'enveloppe ou du centre de l'albume.

La concentration de l'extrait donne lieu à une précipitation de matières qui n'ont pas le même aspect dans l'un ou l'autre cas.

Les farines blanches donnent une matière blanchâtre amorphe quand la concentration est rapide, parfaitement cristallisée quand on laisse les extraits concentrés à un repos plus ou moins long. Le froid favorise la cristallisation, et si l'extrait a été peu concentré mais soumis longtemps à une assez basse température, on obtient des cristaux groupés en étoiles et dont les dimensions, ainsi que nous le verrons dans la dernière partie de ce travail, sont loin d'être négligeables.

Au contraire, les extraits provenant des basses farines et du germe libèrent, à la concentration, une substance possédant l'apparence d'un gel de protéine et qui, recueillie sur filtre, diminue beaucoup de volume et prend une apparence cornée. Au bout de quelques jours (une vingtaine dans nos expériences), apparaît dans les extraits, même non concentrés, un voile translucide qui se dépose en tapissant les récipients.

Immédiatement, la détermination des points de fusion montre que les dépôts du germe et des basses farines — et ceux des farines blanches — soit farine de tête ou farine panifiable (taux d'extraction, 70 %), ne sont pas identiques. Les premiers apparaissent infusibles, charbonnent et se décomposent vers 280°.

Les seconds fondent vers 80° pour le dépôt amorphe et entre 92° et 94° pour le dépôt cristallisé.

#### IDENTIFICATION DU PALMITATE DE SITOSTÉRYLE.

Nous adressant au corps obtenu à partir des farines panifiables, nous avons entrepris son identification.

Les extraits concentrés pendant quelques jours nous livrè-

rent un produit cristallisé. La séparation des cristaux fut poursuivie jusqu'à cessation de précipité à la température de 15° en même temps que l'extrait devint fortement visqueux.

Nous étions, dès lors, en présence de trois dépôts : le premier, amorphe, est formé au cours de la concentration; le second, bien cristallisé, de formation lente à température ordinaire; le troisième, provoqué par un abaissement considérable de température. Leurs poids respectifs étaient de : 1° 1 g. 019 fondant vers 82°; 2° 1 g. 018 fondant vers 92°; 3° 0 g. 6 fondant vers 90°. Ils provenaient de l'épuisement de 30 kilos de farine ayant donné 300 grammes d'extrait éthéré.

Les caractéristiques de cette farine panifiable étaient les suivantes (en p. 100) :

|                                          |      |
|------------------------------------------|------|
| Taux d'extraction environ .....          | 72   |
| Humidité .....                           | 14   |
| Teneur en gluten sec .....               | 11   |
| Teneur en matières grasses .....         | 1,12 |
| Acidité en $\text{SO}_4\text{H}^2$ ..... | 0,04 |

Les trois dépôts pouvaient être ou n'être pas identiques. Une triple série de cristallisations fractionnées fut entreprise en utilisant l'éther sulfurique à 65° comme solvant. Aussitôt une difficulté se présenta simultanément pour les trois dépôts. La totalité de la matière isolée n'était pas soluble dans l'éther; il restait toujours, malgré les lavages réitérés, une matière amorphe, jaunâtre, qui, portée sur le bloc de Maquenne, ne fondait pas et charbonnait vers 250°.

Ultérieurement, il fut vérifié que cette matière insoluble gonfle en présence de l'eau. Or, nous avons constaté qu'après épuisement par l'éther, la quantité de gluten que l'on peut extraire d'une farine fraîche (compte tenu de la perte en matières grasses) est toujours plus faible qu'avant l'extraction, d'où l'idée d'un entraînement de protides par le solvant volatil. La matière grillée avec de la chaux sodée donna un dégagement de  $\text{NH}_3$  et confirma la présence d'un peu de

substance protéique, vraisemblablement dissoute par l'eau contenue dans la farine et entraînée au cours de l'épuisement elle se dépose par la concentration et le repos, par suite de son insolubilité.

Après séparation de l'insoluble, les fractionnements furent poursuivis sur les trois dépôts. Les fractions obtenues s'échelonnèrent : pour le premier dépôt, entre 80° et 95°; pour les deux autres, entre 90° et 95°. Les fractions fondant à 95° furent réunies et fractionnées à nouveau. Mais les nouvelles récoltes formèrent des cristaux fondant encore à 95° (détermination au bloc de Maquenne). Les eaux mères des fractions fondant aux températures les plus basses, étaient colorées en jaune verdâtre, couleur de l'extrait, et vraisemblablement la souillure provoquant l'abaissement du point de fusion n'est autre que l'extrait lui-même. On sait à quel point, d'après Kreiss<sup>(256)</sup>, Hafner et Bontoux<sup>(257)</sup>, les lipides liquides sont difficiles à séparer à cause de leur grand pouvoir adsorbant.

Le résultat important de ces fractionnements fut d'abord de montrer l'identité des trois dépôts, ensuite de déterminer le point de fusion exact.

Pour vérifier l'état de pureté du corps obtenu, une nouvelle cristallisation fractionnée fut entreprise en prenant l'alcool éthylique comme solvant : on obtint trois nouvelles fractions fondant toutes trois à 95°. Une série de déterminations de points de fusion au tube capillaire donne comme point de fusion 95°3 (non corrigé).

Ayant pu réunir un poids total de 1 g. 573 de corps fondant à 95°, cette quantité de substance servit aux travaux d'identification.

Notre première idée fut que nous nous trouvions en présence d'un acide gras, séparé par hydrolyse enzymatique et qui, peu soluble dans l'éther, précipitait par concentration

---

(256) KREISS et HAFNER, *Ber. Chem. Ges.*, 1901, **34**, 2402.

(257) BONTOUX, traduction de LEWKOWITSCH, *Huiles, graisses, cires*, 1929. Paris, Dunod, **1**, 922.

ou par le froid. Balland<sup>(258)</sup> précise que les matières grasses des farines contiennent, à côté d'une huile fluide, des acides gras libres plus solubles dans l'alcool que dans l'éther. Jumelle<sup>(259)</sup> signale que l'huile d'olive présente, à une température inférieure à 12°, des précipitations d'acide palmitique presque pur.

Nous avons, dès lors, cherché à calculer l'indice de neutralisation possible du corps isolé. Celui-ci, dissous dans un mélange éthéro-alcoolique, ne présente aucune acidité par dosage à la baryte N/20 (ce titrage fut suivi d'une récupération du corps mis en œuvre, par précipitation de la baryte par  $\text{SO}_4\text{H}_2$  et lavage à l'éther, le poids récupéré fut de 90 %).

La deuxième hypothèse fut que nous nous trouvions en présence d'un glycéride ou d'une cire. Un essai de saponification par la potasse N/20 pendant plusieurs heures ne donna pas davantage de résultat : le corps restait insoluble, le point de fusion se maintenait après l'opération à 95°.

C'est alors qu'un examen microscopique des cristaux récoltés vint nous montrer l'identité de forme avec les cristaux de phytostérol donnés par Bontoux<sup>(260)</sup>, d'après Zetsche<sup>(261)</sup>. On essaya alors les réactions colorées habituelles des stérols : les réactions de Salkowski<sup>(262)</sup>, de Liebermann Burchard<sup>(263)</sup>, de Denigès<sup>(264)</sup>, sont positives mais, fait troublant, se produisent dans l'ordre que Morel<sup>(265)</sup> indique pour le coprostérol; en même temps, le point de fusion du stérol est de 95°-96°; seule diffère la forme cristalline en longues aiguilles pour le coprostérol, en tablettes hexagonales irrégulières pour notre corps. Mais la présence

---

(258) BALLAND, *Les aliments*, 1907, Paris, Baillière, 1, 166.

(259) JUMELLE, *Les huiles végétales*, Paris, Baillière, 427.

(260) F. BONTOUX, traduction de LEWKOWITSCH, *Huiles, graisses, cires*, 1929, 1, 922, Dunod, Paris.

(261) ZETSCHÉ, *Pharm. Central*, 1898, cité d'après BONTOUX, *loc. cit.*, 834.

(262) SALKOWSKI, *Zeits. f. Physiol. Chem.*, 1908, 57, 513.

(263) LIEBERMANN, *Ber. Chem. Ges.*, 1904, 18.

(264) DENIGÈS, CHELLE et LABAT, *Précis de chimie analytique*, 1931, Paris, Maloine, 1, 71.

(265) MOREL, *Précis de technique chimique*, 1909, p. 406, Paris, Doin, édit.

du coprostérol, produit de réduction, par voie biologique, du cholestérol ou du phytostérol <sup>(266)</sup>, paraît bien improbable dans les farines fraîches.

Gortner, en 1908 <sup>(267)</sup>, constate que l'extrait éthéré des farines de froment laissait déposer des cristaux blancs fondant à 96°5, mais il indique que la substance était insaponifiable et devait contenir de l'azote. Winterstein et Smolenski, en 1909 <sup>(268)</sup>, obtinrent un corps de P. F. = 91°-92° et qui, par saponification, donna un stérol de P. F. = 124°. Ball, en 1924 <sup>(269)</sup>, étudia une matière qui se sépare spontanément de l'extrait éthéré de la farine de froment; il lui fit subir une purification par cristallisation fractionnée dans l'acétate d'éthyle et passa ainsi de 87°5 à 96°5 comme point de fusion, ceci après cinq séparations de cristaux.

A la suite des cristallisations fractionnées qui nous donnèrent le corps fondant à 96°5, nous le fîmes bouillir avec de la potasse, peu concentrée qui saponifierait les lipides adsorbés éventuellement; le point de fusion de la matière récupérée reste constant:

Ball traita vainement son produit par l'anhydride acétique à 130°-135°, puis par le chlorure d'acétyle. La matière non transformée fondait toujours à 96°5. Il recherche l'azote : résultat négatif. Cependant, après cinq heures d'ébullition avec la potasse alcoolique, le produit récupéré fondait à 137°5, point de fusion du sitostérol de Burian, Ritter, etc. La conclusion de Ball fut la suivante : « Une substance se sépare de l'huile de farine et non de l'huile de germe; elle ne contient pas d'azote, de soufre ou d'halogène. Une saponification prolongée livre une substance qui fond au même point que le sitostérol et donne aussi toutes les réactions colorées des stérols. La matière qui se sépare de la farine est probablement un éther du sitostérol. »

---

(266) BONTOUX, *loc. cit.* 426.

(267) R.-A. GORTNER, *J. Chem. Soc.*, 1908, 30, 617.

(268) E. WINTERSTEIN et K. SMOLENSKI, *Zeits Physiol. Chem.* 1909, 58, 506.

(269) C.-D. BALL, *Cereal chemistry*, 1926, 3, 49.

L'auteur annonce son intention de pousser plus loin son travail, mais nous n'avons pu trouver de communication de sa part sur le sujet.

Nous avons vu que la substance que nous avons isolée et qui fondait à 93°5 se montrait réfractaire à l'action de la potasse alcoolique diluée. Nous avons persévéré dans cette voie et traité 30 milligrammes du corps par la potasse alcoolique de concentration 2 N, pendant deux heures. Le produit qui était resté insoluble dans la potasse diluée se dissout aisément. Nous essayons alors de récupérer le corps mis en œuvre et agitions, dans une boule à décantation, les liquides de la réaction avec de l'éther sulfurique. Cet éther évaporé laisse un résidu blanc cristallin qui fond à 135° et donne les réactions habituelles des stérols. Une décomposition des produits avait donc été obtenue. Un essai de récupération de l'acide gras probable contenu dans la liqueur hydro-alcoolique du dosage ne fournit qu'une faible quantité d'une substance amorphe noirâtre, vraisemblablement altérée. Aucune identification n'est possible. Nous essayons alors une saponification moins brutale, la saponification à froid d'Henriques, d'après la technique décrite par Bontoux (270) dans sa traduction récente de Lewkowitch. Les liqueurs employées sont de concentration N. La durée du contact : cinquante quatre heures à la température du laboratoire; les dosages ne montrent aucune différence entre les témoins et l'essai. Cependant, l'évaporation de l'éther de pétrole nécessaire à la saponification d'Henriques nous livre une certaine quantité de substance fondant à 135°. Si le corps est un éther il y a eu vraisemblablement commencement d'hydrolyse. D'ailleurs, d'autres essais, faits avec la même technique mais à une température supérieure (30°), montrent par titrage une saponification partielle nette. En même temps, en procédant à des cristallisations fractionnées du produit

---

(270) E. BONTOUX, traduction de LEWKOWTSCHE, *Huiles, graisses, cires*, p. 154 Paris, O. Yain, édit., 1929.

engagé dans l'expérience de saponification à chaud, nous obtenons trois fractions : la première fond à  $135^{\circ}$ ; la deuxième, à  $130^{\circ}$ ; la troisième, à  $50^{\circ}$ .

Des essais de saponification successifs, menés tantôt à chaud, tantôt à froid, sur des corps récupérés ou sur des produits neufs, ont fait adopter la technique suivante :

Prise d'essai : 0 g. 2; on traite par 25 cc. de OHK alcoolique à l'ébullition au réfrigérant ascendant pendant trois heures, on refroidit et on ajoute 30 cc d'éther de pétrole (point d'ébullition compris entre  $30$  et  $50^{\circ}$ ) pour dissoudre l'alcool libéré. On titre par CLH, d'abord N, puis N/5 (et non par  $\text{SO}_4\text{H}^2$ , car  $\text{SO}_4\text{K}^2$  est insoluble dans les liqueurs fortement alcooliques). Il faut éviter les solutions diluées de CLH, car une richesse alcoolique inférieure à 50 % provoque l'hydrolyse du savon de K. On verse le liquide de dosage et on lave, avec précaution pour éviter l'émulsion, plusieurs fois à l'éther de pétrole. On réunit les liqueurs pétroliques et l'on évapore lentement. On obtient ainsi un corps cristallisé qui fond d'abord à  $133^{\circ}$  et, par purifications successives, fond à  $138^{\circ}$  au tube capillaire (température non corrigée). Ce corps présente les réaction colorées habituelles des stérols. Nous sommes en présence du sitostérol. Cependant, à la surface des liquides étherés et hydro-alcooliques, on remarque toujours un voile pulvérulent jaunâtre. Celui-ci doit être séparé par une filtration soignée. Il est formé par du CLK, qui ne se dissoudrait par lavage que par de grandes quantités d'eau, gênantes par ailleurs.

Enfin, après le soutirage de la liqueur contenant le stérol, on ajoute un excès de CLK dilué qui provoque du trouble violent dans le liquide hydro-alcoolique. L'acide gras est ainsi mis en liberté. On ajoute l'éther de pétrole, on agite et on laisse reposer une douzaine d'heures. L'éther est ensuite soutiré et évaporé; il livre un acide qui fond à  $62^{\circ}$ .

L'indice de saponification obtenu à la suite de deux opérations successives fut de 88, puis de 90,5.

Le poids moléculaire de l'éther gras calculé à partir de

la saponification fut de 627. Le poids moléculaire de l'acide fut de 258. Or, Lewkowitsch indique, pour le poids moléculaire du palmitate de cholestéryle, le chiffre de 610, et pour l'indice de saponification 92, mais il adoptait une formule ancienne du cholestérol,  $C^{26}H^{44}O$ , et Windaus<sup>(271)</sup>, confirmé par Dorée et Gardner<sup>(272)</sup>, a montré que la formule du cholestérol était  $C^{27}H^{46}O$  (le phytostérol a la même formule globale). Les chiffres de Lewkowitsch, en tenant compte de cette remarque, deviennent après calcul : poids moléculaire de l'éther, 624; indice de saponification, 90. En même temps, le poids moléculaire de l'acide palmitique est de 256, ce qui donne les erreurs suivantes entre les déterminations et les calculs. Dans la détermination de l'indice de saponification, en prenant la moyenne des deux essais, soit 89,2, l'erreur est de 0,9 %; dans l'évaluation du poids moléculaire de l'éther, erreur de 0,4 %; dans la détermination du poids moléculaire de l'acide, erreur de 0,7 %. Poussant plus loin, nous avons vérifié le poids moléculaire de l'acide isolé par dosage acidimétrique : un échantillon bien cristallisé est maintenu dans le vide sulfurique jusqu'à poids constant; dissous dans l'alcool, le titrage donne 256,8 pour le poids cherché.

Enfin un échantillon d'acide palmitique du commerce fondant à 61° est soigneusement purifié par six cristallisations fractionnées dans l'alcool et trois dans l'éther de pétrole; il fond alors à 62°5; le mélange par partie égale entre cet acide et celui que nous avons isolé fond à 63° (tube capillaire).

Le corps obtenu est donc le palmitate de sitostéryle.

Ritter, en 1901<sup>(273)</sup>, avait préparé synthétiquement un palmitate de sitostérol de point de fusion = 90°. Anderson<sup>(274)</sup> a décrit, à partir du pollen de maïs, un palmitate de phyto-

---

<sup>271</sup>) WINDAUS, *Ber. Chem. Ges.*, 1901, **34**, 2402; 1906, **39**, 318; 1908, **41**, 2568; 1912, **45**, 2423.

<sup>272</sup>) DORÉE et GARNIER, *J. Chem. Soc. (trans.)*, 1908, **93**, 1328.

<sup>273</sup>) E. RITTER, *Zeits. Physiol. Chem.*, 1901, **34**, 461.

<sup>274</sup>) R. J. ANDERSON, *J. Biol. Chem.*, 1923, **55**, 611.

stéryle fondant à 88°-88°5. Enfin, Spielman, en 1933 <sup>(275)</sup>, ultérieurement à notre travail <sup>(276)</sup>, a signalé l'existence de ce palmitate dans la farine de blé et a indiqué une teneur de 28 % en dihydrositostérol et de 72 % en sitostérol.

Nous avons cherché à préciser la teneur en cet ester de deux têtes de mouture et d'une farine panifiable. Après différentes concentrations et précipitations par le froid, longtemps maintenu à 0° après chaque concentration, nous avons obtenu :

| NATURE DE LA FARINE<br>(NON DESSÉCHÉE) | ESTER %    |              | % D'HUILE<br>dans la<br>FARINE |
|----------------------------------------|------------|--------------|--------------------------------|
|                                        | DE L'HUILE | DE LA FARINE |                                |
| 1 <sup>er</sup> Convertisseur .....    | 2,5        | 0,02         | 0,8                            |
| 2 <sup>e</sup> Convertisseur .....     | 1,5        | 0,0445       | 0,9                            |
| Farine entière .....                   | 1,4        | 0,044        | 1                              |

Des chiffres fournis par Spielman, on peut déduire une teneur de 0,03 pour une farine panifiable, obtenue par la mouture d'un blé Marquis, récolté dans le nord de Dakota. Les blés de l'Amérique du Nord fournissent des farines plus riches en huile et insaponifiables que nos farines indigènes, ceci tient à la petitesse du grain et sa dureté, la petitesse entraînant une proportion plus élevée des parties périphériques de l'albumen, par rapport aux zones centrales, que dans nos blés. D'autre part, la dureté entraîne à la mouture une pulvérisation des enveloppes qui chargent la farine en matières grasses.

#### IDENTIFICATION DE LA SITOSTÉROLINE.

Nous avons vu que de l'extrait de farines basses et du germe précipitait soit immédiatement, soit après quelques heures, un corps amorphe, d'aspect gélatineux, infusible

(275) M. A. SPIELMAN, *Cereal chemistry*, 1933, **10**, 239.

(276) A. DANGOUMAU, *Bull. Soc. chim.*, 1933, **15**, 1083, et *P. V. Soc. Sc. phys. et nat.*, Bordeaux, 16 févr. 1933.

même à 280°, se décomposant sans fondre. Ce corps paraît très peu soluble, et les solvants organiques usuels : toluol, benzène, alcools éthylique, méthylique, amylique, éthers éthyliques, de pétroles, hexane, méthylal, semblèrent le laisser intact. Cependant, bouilli avec l'eau, il lui communique une teinte opalescente.

Quelques réactions des protides furent alors essayées.

La réaction de Mulder<sup>(277)</sup> fut positive, indiquant la présence de tyrosine.

La réaction de Caventou<sup>(278)</sup> décèle également le tryptophane.

Un grillage en présence de chaux sodée donna un dégagement de gaz qui, recueilli dans le réactif de Nessler, montra la présence d'ammoniaque.

Une combustion, en présence de sodium, donna un cyanure alcalin, qui, au contact d'une solution ferroso-ferrique, donna la coloration de bleu de Prusse, et, par le repos, un léger précipité<sup>(279)</sup>.

Les différentes réactions colorées des stérols : réaction de Salkowsky<sup>(280)</sup>, réaction de Whithy A. B. C.<sup>(281)</sup>, se montrèrent positives. Par traitement à la phloroglucine en solution chlorhydrique, on obtient une coloration identique à celle donnée dans les mêmes conditions par le glucose. La réaction de Molish, caractéristique des glucides, est également positive.

Or, Nakamura et Schiba, en 1931<sup>(282)</sup>, avaient retrouvé dans l'extrait de l'embryon du blé un corps que Power et Solway<sup>(283)</sup> préparèrent synthétiquement et pour lequel et

---

(277) Voir G. DENIGÈS, L. CHELLE, A. LABAT, *Précis de chimie analytique*, t. I, p. 293, Maloine, édit., Paris, 1931.

(278) Même référence.

(279) BEHAL, *Traité de chimie organique*, t. I, p. 30.

(280) SALKOWSKY, *Pfluger's Arch.*, 1872, **6**, 207.

(281) C. S. WHITHY, *Biochem. J.*, 1933, **17**, 5.

(282) N. NAKAMURA et A. SCHIBA, *Scientific papers*, 1930-1931, **15**, 137.

(283) F. B. POWER et A. H. SOLWAY, *J. Chem. Soc. Transact.*, 1913, **403**, 399 et 1022.

les composés semblables, ils proposèrent le nom de phytostéroline. Cette substance, chauffée dans un tube capillaire, commence à fondre vers  $270^{\circ}$  et se décompose à  $295^{\circ}$ - $300^{\circ}$ . Sa formule serait :  $C_{33}H_{66}O_6$ .

Nakamura et Schiba constatèrent que leur produit présentait les réactions de Liebermann, Burchard, de Salkowsky, et à la réaction à l' *$\alpha$ -naphthol*, caractéristique des glucides. Par hydrolyse par HCl dans l'alcool amylique, ils obtiennent : d'une part, un stérol, P. F. =  $137^{\circ}$ ;  $[\alpha]_D - 42$ , qu'ils identifient au sitostérol; d'autre part, ils caractérisent le glucose.

Le corps que nous avons isolé et traité identiquement nous donne les mêmes produits de décomposition. Acétylé, son acétate fondit à  $165^{\circ}$ - $167^{\circ}$ . Les auteurs précédents trouvent  $167^{\circ}$ - $168^{\circ}$ .

Le corps primitif est hydrolysé par HCl dans l'alcool amylique; on obtient deux fractions :

L'une, alcoolique, donne par évaporation un produit qui, recristallisé, fond à  $137^{\circ}$ - $138^{\circ}$  et donne les réactions colorées des stérols : c'est le sitostérol;

La deuxième partie, aqueuse, après défécation nécessitée par la présence des protides adsorbées, réduit la liqueur de Fehling et donne la réaction de Sélimanoff, coloration jaune des aldoses. Le sucre présent est donc du glucose.

Cependant, ces deux substances diffèrent :

- a) par la solubilité dans l'alcool amylique, le nôtre paraissant insoluble;
- b) par le point de fusion :  $285^{\circ}$ - $290^{\circ}$ , suivant les auteurs japonais, le nôtre étant infusible.

Ces différences s'expliquent par la présence constante d'une matière protéique adsorbée qui provoque une insolubilité et une infusibilité apparente.

En conclusion, le corps qui précipite des extraits de basses farines et du germe est, en confirmation du travail de Naka-

mura et Schiba, une phytostéroline — le sitostérolglucoside — mais, dans le cas de nos expériences, toujours souillé d'une protéine.

A partir d'une farine de queue (13<sup>e</sup> convertisseur), nous en avons recueilli 144 milligrammes pour 5 kg. 800 de farine, soit 0,0024 %.

---

## ETUDE DE LA CRISTALLISATION DU SITOSTEROL <sup>(a)</sup>

---

La séparation des différents stérols est obtenue ordinairement par cristallisation.

Leur caractérisation est rendue le plus souvent difficile, car on dispose généralement de très peu de matière. L'analyse chimique est alors impuissante pour donner des précisions suffisantes, les microméthodes sont encore peu répandues en France et demandent un outillage coûteux. Les déterminations physiques, point de fusion, pouvoir rotatoire, ont rendu de grands services; elles demandent à être complétées. Nous avons pensé apporter une contribution à l'étude délicate des états morphologiques et structuraux de ces corps en abordant l'étude de leur cristallisation.

### A. — Etude des cristaux de sitostérol, de palmitate de sitostéryle, d'acide palmitique.

ACIDE PALMITIQUE. — A été obtenu par cristallisations fractionnées dans l'éther de pétrole.

*Forme extérieure.* — Petites lamelles minces en losange (voir phot. 1, pl. XVIII et fig. 3).

Dimensions :

Grande diagonale AC : 1 à 2 millimètres;

Petite diagonale BD : 1 millimètre;

Epaisseur : 0,1 millimètre.

La face ABCD du cristal n'est pas plane, elle présente des stries dues aux mouvements de concentration dans le milieu

---

(a) Ce travail a été fait au laboratoire de M. Manville, maître de conférences à la Faculté des Sciences. Qu'il veuille bien trouver ici les marques de notre respectueuse reconnaissance.

cristallogène, lors de sa formation (pl. XVIII, phot. 2). Ce type de facies est bien connu, il a été étudié par M. Gaubert<sup>(284)</sup>. Le cristal s'accroît par une série de couches superposées et parallèles rappelant les décroissements de Haüy.

Les courants de concentration modifient le développement des faces du cristal, sans altérer sa nature cristallographique. C'est ce qui explique comment un cristal ou un minéral appartenant au système cubique peut se présenter sous la forme d'un cube, d'un octaèdre, ou d'un dodécaèdre pentagonal,

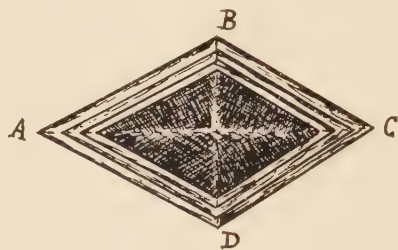


FIG. 3.

cas de la pyrite de fer par exemple. Ce sont les conditions de la cristallisation qui modifient les facies des cristaux.

Parmi celles-ci, citons :

- 1° les courants de concentration;
- 2° la vitesse de cristallisation, variable d'une face à une autre;
- 3° la présence de matières étrangères dans le milieu cristallogène;
- 4° la nature du solvant;
- 5° les conditions de température;
- 6° la position du germe cristallin, dans le cristallisoir, les dimensions de ce dernier, voire même la nature de ses parois;
- 7° la viscosité du milieu de cristallisation.

---

<sup>284</sup>) GAUBERT, *Recherches récentes sur le facies des cristaux*. Conférence faite le 25 janvier 1911 à la Société de chimie physiologique de Paris et parue au *Bulletin de la Société minéralogique*, 1902, t. 25, p. 223.

L'acide palmitique a donné des cristaux à faces vicinales très nettes qui correspondent à une pyramide quadrangulaire surbaissée, que nous étudierons par la suite. La diagonale AC constitue notamment, pour les stries, la trace d'un plan de symétrie.

Les mesures d'angles sur la photographie ont donné (voir fig. 3) :

Angle ABC :  $122^{\circ}$  environ;

Angle BCD :  $58-59^{\circ}$  environ;

Angle CDA :  $122^{\circ}$  environ;

Angle DAB :  $54^{\circ}$  environ.

Les arêtes AB et AD, d'une part, DC et BC, d'autre part, se présentent comme ayant même nature, deux à deux. Ces mesures et ces remarques nous seront utiles pour préciser à la suite de l'étude du cristal le système auquel il appartient.

Ces cristaux sont trop petits pour en faire une étude au goniomètre : angles des faces, paramètres, notations. Pour cette raison, nous avons été obligé de nous limiter à l'étude optique.

*Etude en lumière convergente.* — On aperçoit des lignes isochromatiques circulaires traversées par une branche d'hyperbole noire (pl. XIX, phot. 2), cela en lumière blanche, polariseur et analyseur à l'extinction; même résultat avec la lumière du sodium. Ceci est l'indice d'un cristal bi-axe pour lequel la section étudiée est sensiblement perpendiculaire à un des axes optiques du cristal. D'après ce caractère, et si on se reporte, d'autre part, à la mesure des angles des arêtes de cette face, compte tenu de la projection donnée par la photographie, ainsi qu'aux remarques faites au sujet des stries figurant les faces vicinales, on voit que les symétries rhombique et triclinique sont à éliminer et que les cristaux d'acide palmitique appartiennent au système *monoclinique* (a).

---

(a) Il résulte de notre étude que le plan des axes optiques est le plan général et que la pyramide surbaissée correspondrait à quatre plans menés par

Il ne nous restait plus qu'à déterminer le signe optique du cristal, ce qui a été fait au moyen d'une lame de quartz teinte sensible. La partie interne de l'hyperbole noire se borde de rouge; la partie externe, de bleu; c'est, d'après la théorie, l'indice d'un cristal négatif.

Ce sont là des données nouvelles, susceptibles de permettre l'identification de ces cristaux et, par suite, de l'acide palmitique. Il est à remarquer que Gascard, en 1922, dans sa thèse : *Recherches sur les termes élevés de la série grasse saturée*, avait montré la grande généralité de la forme en losange pour les corps étudiés. Il l'attribuait à la prédominance des longues chaînes de  $\text{CH}_2$ , que l'on rencontre dans ces composés. Notre travail confirme et précise plus solidement au point de vue cristallographique les quelques remarques générales de cet auteur.

D'autre part, R. E. Gibbs<sup>(285)</sup>, Muller et Shearer<sup>(286)</sup> ont mis en évidence que l'acide stéarique revêtait la forme de prismes monocliniques. Si l'on tient compte enfin des recher-

---

les arêtes  $b$  et  $d$  du prisme primitif. Ces plans coupant l'axe  $oz$  parallèle à  $h$  situé dans le plan général. Nous les noterons  $d_x$  et  $d_y$ , n'ayant pas pu faire de mesure d'angles.

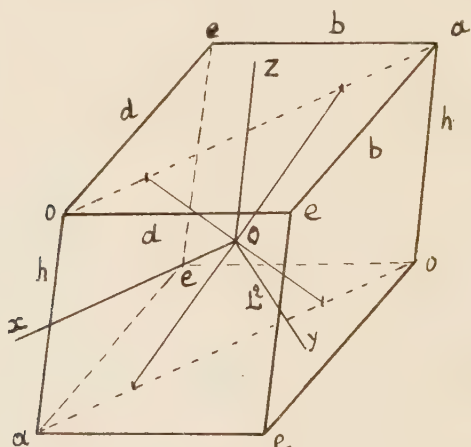


FIG. 4.

(285) R. E. GIBBS, *J. Chem. Soc.*, 1924, vol. 425.

(286) MULLER, *Nature anglaise*, 11 juill. 1925, p. 45.

ches de M. Trillat<sup>(287)</sup>, on voit, d'après notre étude, que le système monoclinique semble être la règle pour les termes élevés de la série grasse saturée.

**PALMITATE DE SITOSTÉRYLE.** — A été obtenu par cristallisations fractionnées dans l'éther sulfurique à 65 degrés.

*Forme extérieure.* — Ce corps se présente en tablettes minces hexagonales (pl. XVIII, phot. 1 et fig. 5), groupées souvent en forme d'étoiles. Ces tablettes sont de dimensions très

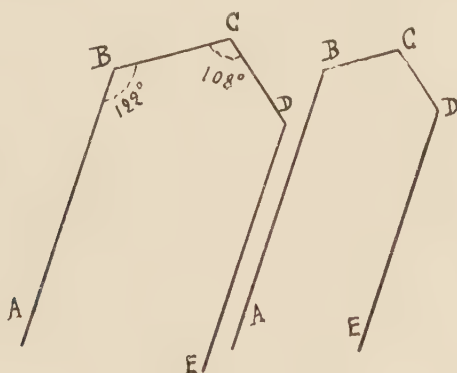


FIG. 5.

variées, et s'il en est auxquelles il convient plutôt d'appliquer le mot aiguille, on en rencontre qui ont de 4 à 5 millimètres de long sur 1 à 3 millimètres de large.

*Mesure des angles :*

ABC : 122°;

BCD : 108°;

CDE : 122°.

Les cristaux sont trop minces pour permettre leur détermination au goniomètre. Il faut se limiter à une étude optique.

*Etude optique en lumière convergente.* — Lumière blan-

(287) TRILLAT, *Rayons X et composés organiques à longue chaîne*, thèse Paris, 1926; — TRILLAT et HIRSCH, *J. phys.*, janv. 1933, p. 38.

che, polariseur et analyseur à l'extinction. On aperçoit des lignes isochromatiques en ellipse et les lemniscates avec l'un des pôles des axes optiques (pl. XIX, phot. 3), ce qui est la caractéristique d'un cristal bi-axe, la lame constitue une section perpendiculaire à une des bissectrices de l'angle des axes optiques.

Ici, nous n'avons pas d'indice de symétrie pour caractériser avec sûreté le système cristallin. Toutefois, l'étude des cristaux montre qu'ils appartiennent très probablement au système monoclinique. Nous avons pu faire la détermination de l'angle des axes optiques, par comparaison au microscope en lumière du sodium avec une lame mince de barytine. La mise au point n'ayant pas changé, par substitution d'une lame à l'autre, nous avons déterminé avec un oculaire micrométrique les distances qui séparent sur les deux lames les points d'intersection de leurs axes optiques. Mallard donne pour la lame de barytine :  $2E = 33^\circ$ ; le résultat des mesures a donné :  $2E' = 85^\circ 18'$ .

*Signe du cristal.* — A été déterminé avec la lame de quartz et au mica quart d'onde. C'est un cristal négatif

*SITOSTÉROL.* — A été obtenu par cristallisations fractionnées dans l'alcool, dans l'éther, puis dans un mélange de chloroforme et d'acide acétique.

*Forme extérieure.* — En général, cristaux allongés très fibreux (pl. XVIII, phot. 3), souvent aiguillés, quelquefois en tablettes hexagonales (pl. XIX, phot. 4).

*Mesure des angles :*

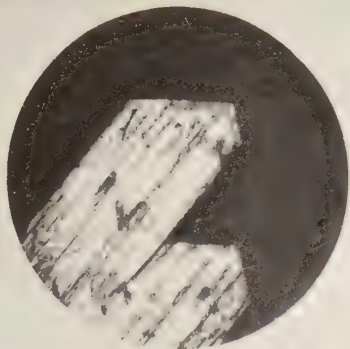
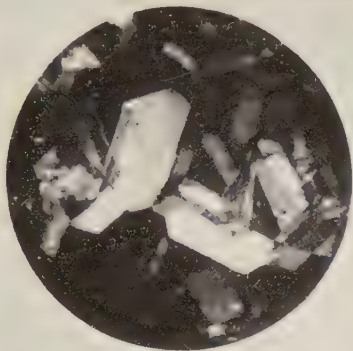
ABC :  $127-128^\circ$ ;

BCD :  $115-116^\circ$ .

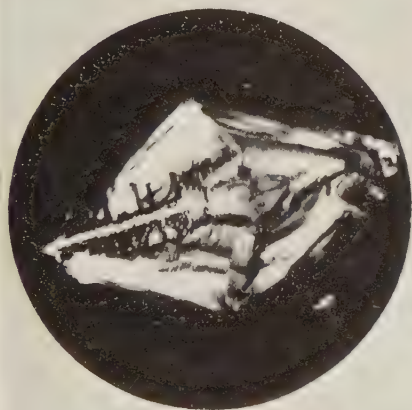
Ces angles sont, comme on le voit, un peu différents de ceux du palmitate de sitostéryle. Il était impossible de faire leur étude au goniomètre.

*Etude optique en lumière convergente.* — Les cristaux sont si minces qu'en lumière du sodium on aperçoit seulement une

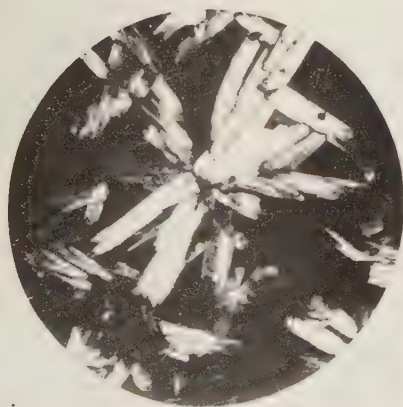
PLANCHE XVIII



Ph. 1



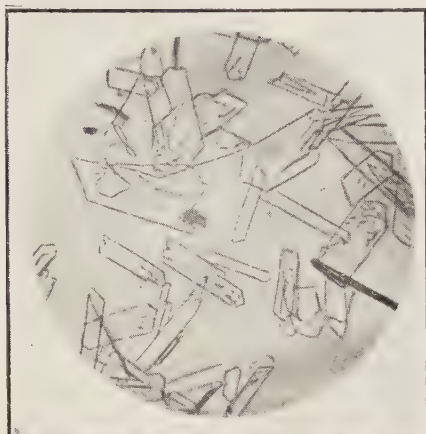
Ph. 2



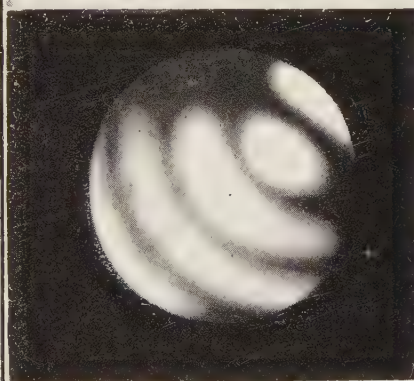
Ph. 3



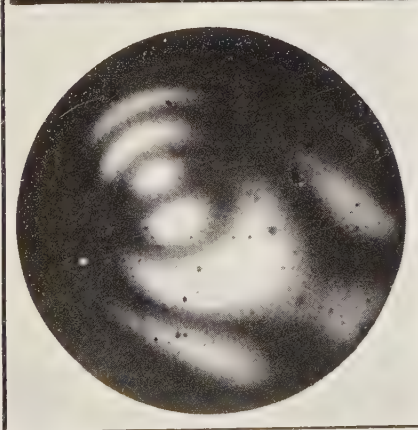
PLANCHE XIX



Ph. 1



Ph. 2



Ph. 3



ou deux lemniscates traversées par une branche d'hyperbole noire. Ces cristaux sont bi-axes, mais nos déterminations s'arrêtent là. Il est fort probable qu'ils appartiennent aussi au système monoclinique, mais il faut attendre d'avoir des

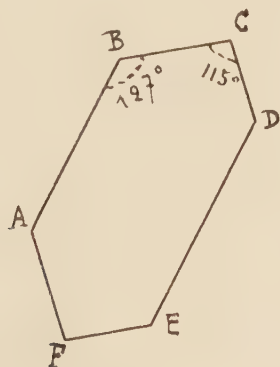


FIG. 6.

cristaux plus épais pour l'affirmer. En tout cas, la mesure des angles indiquée ci-dessus est très nette et constitue déjà un premier caractère d'identification de ce corps.

\*  
\* \*

## B. — Cristallisation en plaque mince et à l'air libre.

On sait que l'état cristallin d'un corps peut s'obtenir : soit d'une solution saturée de ce dernier dans un dissolvant approprié, soit de sa phase liquide obtenue par fusion, soit enfin du passage direct de sa phase solide à sa phase vapeur-sublimation. Mais les conditions physiques qui peuvent présider à la cristallisation sont nombreuses, et il en résulte des états cristallins variables.

On ne sait pas grand chose sur les conditions et le processus de la cristallisation. Plusieurs théories ont été formulées sur ce sujet. Toutes prennent pour point de départ l'existence d'un petit cristal et se proposent de rechercher le

développement ultérieur des faces pour arriver à la forme cristalline dont on peut faire l'étude cristallographique (a).

S'il était possible de prévoir la formation des faces d'un cristal connaissant la structure du germe cristallin, les rayons X nous permettraient d'obtenir cette dernière, et le problème pourrait recevoir un commencement de solution. Mais cela n'est pas, comme l'a justifié Berthoud (b).

Les expériences dont nous allons parler vont apporter une nouvelle contribution à ce point de vue.

Nous donnerons seulement quelques figures de cristallisation du palmitate de sitostéryle et du sitostérol obtenues par microphotographie, en réduisant à l'essentiel les explications susceptibles de les faire comprendre.

CONDITIONS DE L'EXPÉRIENCE. — Précisons tout d'abord les conditions dans lesquelles on les a obtenues.

« *Le palmitate de sitostéryle a été fondu dans un cristallisoir en verre et abandonné au refroidissement sur la table du laboratoire.* »

Température de fusion : 95°-96° C.

Dimensions du cristallisoir : diamètre, 5 cm.; hauteur, 2 cm.

Épaisseur de la couche liquide : 0,5 mm.

C'est ce que nous appellerons une *lame mince*, en réservant le nom d'*ultra-mince* à une couche du liquide comprise entre une lame porte-objet et une lame couvre-objet. L'épaisseur de telles lames est, en effet, de l'ordre du 1/100 de millimètre; leur état de cristallisation fera l'objet d'une autre note.

---

(a) Ce sont les théories de CURIE, WULF, HILTON, G. FRIEDEL, où l'on fait intervenir, entre les faces du petit cristal et sa solution, une action de même nature que la *tension superficielle* existant à la surface de séparation d'une phase liquide surmontée de sa vapeur dans l'air ambiant.

(b) BERTHOUD et HERNST dénie à l'énergie superficielle des faces l'importance que les auteurs précédents lui ont attribuée et prétendent qu'on ne peut pas prévoir le développement des faces d'un cristal dont on connaîtrait même le réseau cristallin. Ils se limitent à la recherche de la vitesse de formation de ces faces (*Bull. de la Soc. de Neuchâtel*, t. 33, 1905; *J. Chim. phys.*, t. X, 1905).

Les conditions de la couche liquide de notre cristalliseur étaient telles que le refroidissement s'est effectué surtout par la surface supérieure et les parois, en contact direct avec l'air; la partie inférieure a transmis sa chaleur beaucoup plus difficilement, puisque le fond du cristalliseur reposait sur une table en bois (pl. XX, phot. 4 : Microphotographie de la partie supérieure de la *masse cristallisée*).

L'étude de cette photographie montre d'une façon très nette que la cristallisation s'est effectuée dans des cellules prismatiques, qui se sont formées au sein de la couche liquide.

Certaines d'entre elles sont comblées par des masses cris-

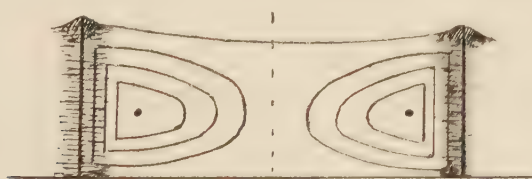


FIG. 7.

tallines en mamelons, ceux-ci pour la plupart présentent un tube central creux.

D'autres cellules, au contraire, sont garnies par des cuvettes cristallines en gradins, allant de la périphérie au centre.

Pour comprendre une telle cristallisation, il faut nous reporter aux travaux de MM. H. Besnard <sup>(a)</sup> et Dauzère <sup>(b)</sup>.

Ici, le palmitate de sitostéryle fondu s'est organisé en cellules prismatiques plus ou moins régulières, vu l'absence de précautions prises pour son refroidissement.

(a) Quand une masse liquide chaude et non volatile placée dans une cuve à fond plat et horizontal est abandonnée à elle-même, au contact de l'air, elle se refroidit, mais elle n'est pas en équilibre. Il faudrait que sa densité décroisse quand on s'élève suivant la verticale et que sa température croisse de bas en haut. Dans notre expérience ce sont les conditions inverses qui sont réalisées; par conséquent, des courants de convection vont prendre naissance. Mais quel sera leur régime? C'est M. H. Besnard qui a fait le premier l'analyse du phénomène. Dans sa thèse : *Les tourbillons cellulaires*

Pl. XX, fig. 3 : La cristallisation s'est faite de la périphérie au centre des cellules, soit d'une façon continue, soit en plusieurs temps. Le liquide s'est élevé suivant l'axe de la cellule, a glissé le long de la surface supérieure jusqu'aux parois plus froides pour s'y déposer à l'état solide, la cristallisation ayant été amorcée par les cristaux des parois. Pendant ce temps, le mouvement tourbillonnaire se continuait à l'intérieur de la cellule et le même phénomène allait se reproduire à un niveau inférieur.

Deux types de formation allait en résulter. Un que nous appellerons *continu*, lequel a modelé la surface de solidification en *mamelons obturés* lorsqu'il y a eu entraînement de petits cristaux par le filet tourbillon, ou a laissé l'axe creux lorsque cet entraînement n'a pas eu lieu (pl. XX, fig. 1).<sup>7</sup>

L'autre, discontinu, dans le temps qui, par suite de la chaleur dégagée lors de la cristallisation, a donné naissance à des *surfaces d'arrêt momentanées*, lesquelles, en se reproduisant à des niveaux plus bas, par suite de la diminution de volume du liquide, ont donné les *cuvettes en gradins* pl. XXI, fig. 1, vues par réflexion, et pl. XX, fig. 2, vues par transparence, mais prises en lumière polarisée).

*dans une nappe liquide propageant de la chaleur par convection en régime permanent*, Paris, 1901, et surtout dans les deux articles parus en 1900 dans la *Revue générale des sciences* : « Les tourbillons cellulaires dans une nappe liquide. » Il nous apprend qu'après un stade troublé, la nappe liquide s'organise en cellules prismatiques de forme hexagonale, que, dans chaque cellule, des filets tourbillons de liquide partent de la base, s'élèvent par l'axe de la cellule, glissent le long de la surface libre du liquide, puis redescendent le long de la paroi du prisme (fig. 7).

La surface libre n'est pas plane, et les arêtes du prisme hexagonal forment des crêtes. Ces faits ont été mis en évidence par la photographie et leur étude complète en a été faite. Chaque ligne tourbillon a sa période de circulation.

Lorsqu'il y a solidification dans la masse liquide, celle-ci commence par les sommets des hexagones de l'état permanent, la vitesse de solidification est maximum suivant les côtés de celui-ci et non autour des sommets. La solidification progresse ensuite en profondeur, les parois des cellules deviennent solides les premières.

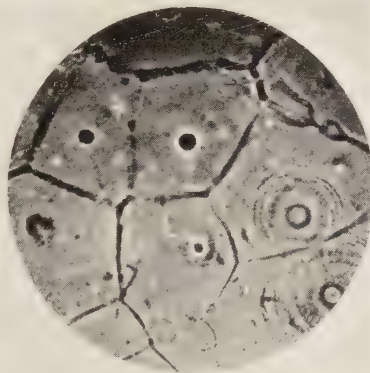
M. Dauzère, dans sa thèse : *La solidification cellulaire*, Paris, 1949, a retrouvé les phénomènes étudiés par M. H. Bernard et mis en relief un certain nombre de faits nouveaux qui vont servir à interpréter les nôtres.

PLANCHE XX

Ph. 1



Ph. 4



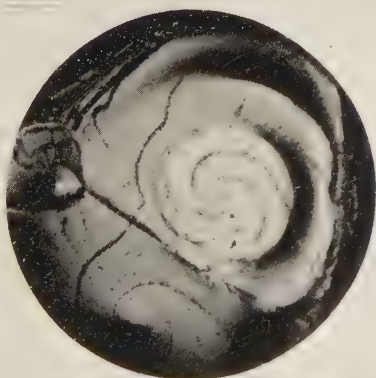
Ph. 2



Ph. 5



Ph. 3



Ph. 6





Le refroidissement total a été suivi d'un certain retrait qui a donné le modèle final.

Sur la photographie 3, planche XX, obtenue par réflexion, nous voyons à la surface des mamelons des lignes de cassures en spirales, qu'on retrouve en noir sur la photographie 6, obtenue par transparence, en lumière parallèle et nicols à 90°.

La photographie 2 de la planche XXI présente une série de spirales qui, étudiées à fort grossissement, sont, en fait, des cassures produites dans une lame mince cristallisée et d'épaisseur uniforme. Nous n'avons pas encore leur explication, leur sens est *dextrorsum*.

#### ETUDE DES FIGURES DE CRISTALLISATION AU MICROSCOPE POLARISANT.

On a donné à ces figures de cristallisation le nom de sphérolites, ce terme nous paraît impropre. Un sphérolite est une petite masse cristalline formée à partir d'un centre de fibres cristallines orientées dans toutes les directions de l'espace qui l'entoure. Ici, nous avons une cristallisation cellulaire formée de fibres dont les directions restent dans un même plan autour du germe cristallin.

Nous avons dit qu'il y avait deux types de formations de ces figures. L'un que nous avons appelé continu pour les mamelons : ceux-ci peuvent, en effet, s'expliquer en admettant que, le long des parois de la cellule hexagonale, de petites particules cristallines ont été entraînées par les courants de convection se dirigeant vers le centre de la partie inférieure, où tout mouvement horizontal est détruit. Toutefois, deux cas peuvent se présenter.

PREMIER CAS. — Il y a dépôt de particules cristallines en ce centre, d'où constitution d'une sorte de cône plein qui va aller en s'élevant (fig. 8).

DEUXIÈME CAS. — Pour certaines cellules, la température, suivant l'axe, est suffisamment élevée pour refondre les particules cristallines. Cette région devient ainsi une zone

de surfusion qui, lors du refroidissement final, donnera, par suite d'une prise en masse, suivie de contraction, naissance à un tube creux.

Le type discontinu va donner un modèle différent. Dans certaines cellules, la température et le mouvement tour-

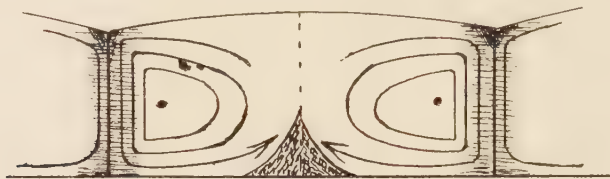


FIG. 8.

billonnaire sont tels qu'il y a dépôt cristallin suivant la verticale et le long des parois.

Dans le voisinage de la partie liquide, ce dépôt relève la température, et la cristallisation s'arrête momentanément. C'est la surface d'arrêt, avec dénivellation en hauteur. En se répétant, le phénomène donne la formation en gradins (fig. 9).



FIG. 9.

Ce qui confirme ce point de vue, ce sont les teintes plates et uniformes présentées par les gradins de ces cuvettes, lorsqu'on les examine au microscope polarisant, les nicols étant à 90°.

Suivant l'épaisseur des lames cristallines, on voit la partie centrale entourée de couronnes colorées uniformes se succédant dans l'ordre suivant : jaune, rouge, bleu, violet, vert, jaune rouge, etc.

D'autre part, la masse cristalline est, en lumière parallèle, partagée par les branches d'une croix noire en éventail. Cette croix n'est pas uniforme, mais formée de lignes séparées, plus ou moins noires, qui sont les directions d'extinction des fibres cristallines, données par le polariseur et l'analyseur (a).

Les photographies 4 et 5 de la planche XXI sont très curieuses; elles montrent (phot. 4) une constitution quasi uniforme d'un ensemble de cellules placées côte à côte. Toutes les croix noires sont parallèles, et à l'observation elles présentent des teintes colorées presque identiques. L'aspect est celui d'un vitrail.

Si on vient à faire tourner le cristalliseur dans son plan, la croix noire reste immobile, ce qui est une conséquence logique de la conception que nous avons donnée de l'état de cristallisation.

Mais il n'en est plus de même si, laissant le cristalliseur fixe, on vient à faire tourner soit le polariseur, soit l'analyseur.

(a) Nous avons obtenu, mais il ne nous a pas été possible de les reproduire dans ce travail, les microphotographies en couleur de ces beaux phénomènes, les photographies : pl. XX, phot. 6, et pl. XVI, phot. 4 et 5, en rendent compte. Cette croix, qui peut être noire — nicols à 90° — ou blanche — nicols parallèles — s'explique très bien, d'après notre conception de cet état de cristallin, au moyen de la théorie bien connue des phénomènes de polarisation chromatique, des lames cristallines minces, en lumière parallèle; dans chaque direction on a une petite lame cristalline ayant deux sections principales, et il suffit d'appliquer à chacune la formule

$$I = \sum \lambda_j \cos^2 (\beta - \alpha) - \sin 2\alpha \sin 2\beta \sum i_j \sin^2 \pi e \frac{n - n'}{\lambda_j}$$

valable pour la lumière blanche; Formule dans laquelle : I représente l'intensité de la lumière émergente;  $\alpha$ , l'angle de la section principale de la lame avec la direction fixe de celle de l'analyseur;  $\beta$ , l'angle de la même section principale avec celle fixe du polariseur; e, épaisseur de la lame; n et n', ses indices de réfraction;  $\lambda_j$  longueur d'onde d'une des couleurs constituant la lumière blanche. Cette formule reste encore valable pour les fibres dont les directions font un très petit angle de part et d'autre des directions fixes du polariseur et de l'analyseur. Mais I n'est pas rigoureusement nulle, la teinte de ces fibres va donc en s'estompant vers le gris, comme le montre l'observation : ainsi se trouve expliquée l'apparence de cette croix à texture en fibres de pinceau ou en éventail, dont la teinte va du noir au gris clair.

La photographie 5 de la planche XXI donne la représentation de ce qui se passe lorsqu'on met la section principale de l'analyseur parallèle à celle du polariseur. La croix noire est remplacée par une croix blanche, et l'on aperçoit une nouvelle croix à  $45^\circ$  des directions primitives du polarisateur et de l'analyseur.

Cette nouvelle croix s'explique très bien au moyen de la formule que nous avons donnée, mais l'observation met en évidence un nouveau phénomène. En lumière blanche, cette dernière croix est, en effet, colorée, non d'une manière uniforme, grise vers le centre, ses extrémités sont violettes; un phénomène d'absorption de certaines radiations s'est donc produit dans cet azimut de  $45^\circ$ . Certains auteurs ont donné à ce phénomène le nom de polychroïsme, mais sans expliquer comment il se produisait. Nous ne pouvons pas non plus admettre les idées de Quincke et Braun<sup>(288)</sup>, ce dernier voulant assimiler les fibres d'un sphérolite à un réseau. En cherchant à reproduire ses expériences avec des réseaux tracés sur verre, nous n'avons pas trouvé ses résultats. D'autre part, les réseaux qu'il a réalisés, en pulvérisant par une décharge électrique des fils de platine ou d'argent, tendus sur une lame de verre, n'ont rien de comparable avec les fibres cristallines de nos préparations.

L'idée de Quincke<sup>(289)</sup> consiste à admettre qu'il y a absorption de la lumière par les fentes étroites que laissent entre elles les fibres du sphérolithe, cette absorption variant avec l'orientation du plan de polarisation. Mais ceci n'explique pas comment, pour une direction donnée, elle varie le long de cette direction, même en tenant compte de la faible variation de l'épaisseur de la lame dans cette direction, ce qui est le cas de nos cuvettes à gradins.

L'explication est encore à rechercher.

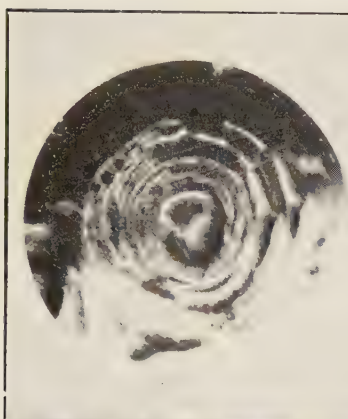
---

(288) BRAUN, *Ann. der Physik*, 4<sup>e</sup> série, 1907, **16**, 1.

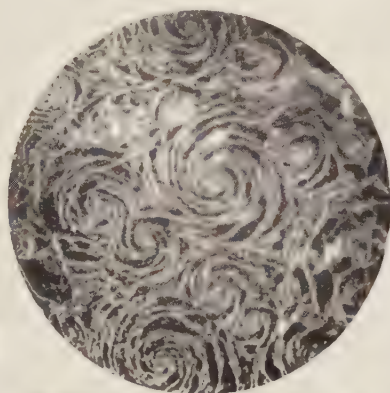
(289) QUINCKE, *Poggendorff annalen*, 1908, 86 (4) 625.

PLANCHE XXI

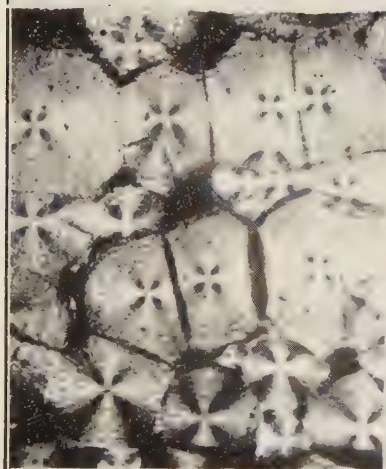
Ph. 1



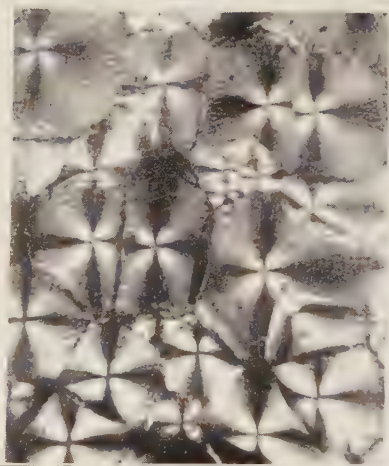
Ph. 2



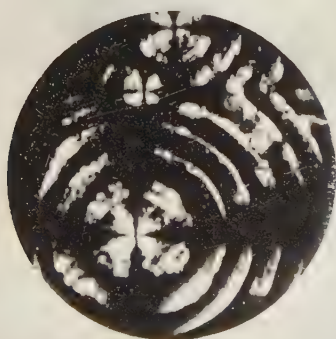
Ph. 4



Ph. 5



Ph. 3





C. — Cristallisation en plaques ultra-minces,  
entre porte-objet et couvre-objet.

Le corps fondu sur lames de verre, à une température connue, était recouvert d'une lamelle de verre très mince (couvre-objet) ou, dans certaines expériences, d'une lame extramince de mica, provenant d'un clivage frais. L'épaisseur de la plaque liquide était de l'ordre de  $\frac{5}{100}$  de millimètre. C'est

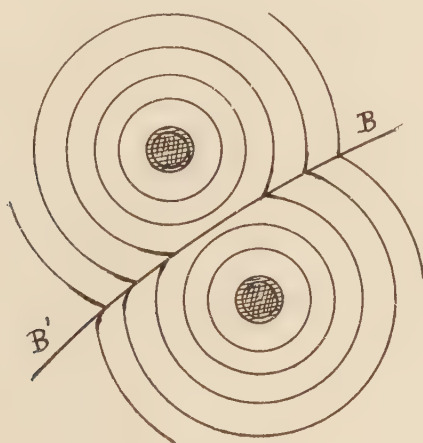


FIG. 10.

ce que nous appellerons une lame ultra-mince, réservant le nom de lame mince à celles de la précédente note, où leur épaisseur était de l'ordre de plusieurs dixièmes de millimètre.

L'étude au microscope de la formation des figures de cristallisation, dans ce cas, montre qu'il y a une différence très marquée avec celle des lames minces. La cristallisation s'y effectue, en effet, à partir de centres de solidification et se propage de là par ondes concentriques. La température de la

préparation n'étant pas la même en tous ses points, au même instant, il en résulte que les centres de solidification se produisent les uns après les autres. Lorsque deux systèmes d'ondes viennent à se rencontrer, elles ne se pénètrent pas, et on voit le liquide s'écouler le long d'une surface de séparation  $BB'$ , sur laquelle se raccordent les ondes de chaque système (fig. 10). Si la solidification part de plusieurs centres

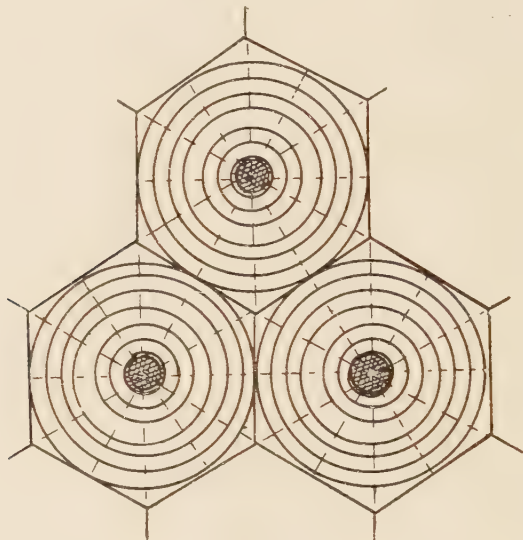


FIG. 11.

voisins en même temps, il y a organisation de ces surfaces  $BB'$ , et on assiste à la formation de cellules polygonales dont le nombre des côtés dépend de la répartition des centres (fig. 11).

Ici, la solidification se propage du centre à la paroi des cellules finales, et non de la paroi des cellules initiales à leur centre, comme cela avait lieu avec les lames minces.

Bien que l'aspect final soit en apparence le même, le phénomène est différent, parce que les courants de convection ne peuvent pas prendre naissance dans une lame liquide aussi mince.

Lorsque la solidification a lieu entre une lame porte-objet et une lame couvre-objet, on a des phénomènes analogues. Toutefois, dans ce mode de cristallisation, il ne peut pas être question de sphérolithe, ni même de section faite dans un sphérolithe. C'est la cristallisation rayonnée d'une lame ultra-mince, à épaisseur uniforme, dont la dimension suivant la verticale est extrêmement petite, par rapport aux deux autres, qui sont dans le plan horizontal.

Les fibres cristallines se développent plus ou moins librement entre deux plans; elles pourront éprouver ou non des modifications en structure, mais, en fait, elles n'ont qu'une direction de propagation dans un plan, ici horizontal.

Ceci établi, remarquons que, dans nos expériences, la solidification s'est produite dans toutes les directions, à partir d'un germe cristallin et dans l'espace quasi-plan limité par deux minces pellicules de liquide : l'une à la surface intérieure du porte-objet, l'autre à la surface intérieure du couvre-objet. Leur développement peut se faire sans torsion ou avec torsion; ce dernier cas, très intéressant, sera examiné dans la suite et constituera ce que l'on a appelé « la cristallisation avec enroulements hélicoïdaux ».

**PREMIER CAS.** — Les fibres cristallines se sont développées sans éprouver de torsion.

*Sitostérol.* — La préparation examinée au microscope polarisant — polariseur et analyseur à l'extinction, lumière parallèle — montre la croix à fibres noires qui reçoit l'explication donnée dans la note précédente. Cependant, le sitostérol examiné en lumière blanche nous a donné des cristallisations où cette croix, au lieu d'être noire, était colorée : en bleu violet dans la direction N.-S.; en vert olive dans la direction N.-S.; en vert olive dans la direction O.-E. <sup>(a)</sup>. Les secteurs limités par cette croix ont la même couleur : jaune, sui-

---

(a) Nous appellerons N.-S. la direction admise dans les atlas, l'observateur ayant le Nord devant lui et le Sud à l'arrière; perpendiculairement à cette direction, nous prendrons le sens O.E. : l'Ouest à gauche, l'Est à sa droite.

vant un diamètre N.O.-S.E.; bleu, suivant la direction S.O.-N.E. (fig. 12). Si on fait tourner l'analyseur, la croix se modifie en couleur et en position; pour analyseur à  $45^\circ$  du

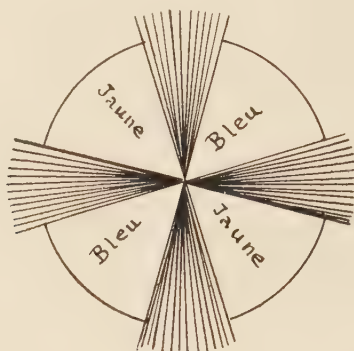


FIG. 12.

polariseur, elle est dirigée à  $45^\circ$  des secteurs N.E.-S.O. et N.O.-S.E. : couleur terre de Sienne dans les deux premiers; bleu violet dans les deux derniers.

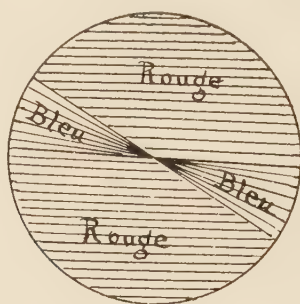
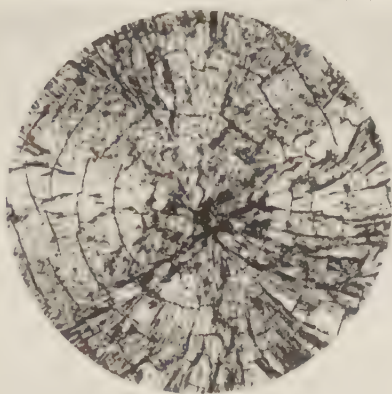


FIG. 13.

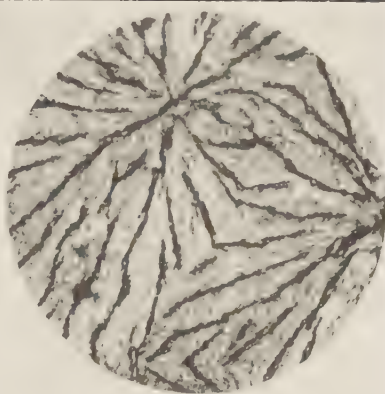
Si l'analyseur fait un angle de  $10^\circ$  avec polariseur, la croix disparaît, et il ne reste plus que quatre secteurs colorés (fig. 13).

Le sitostérol, chauffé à sa température de fusion, puis refroidi lentement ou rapidement, donne des phénomènes

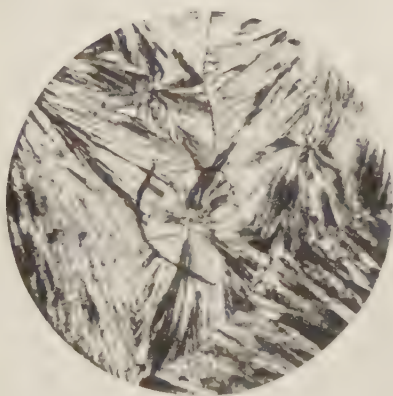
PLANCHE XXII



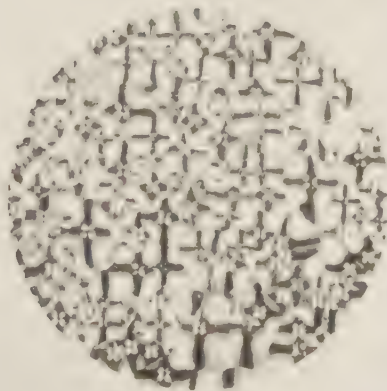
Ph. 1



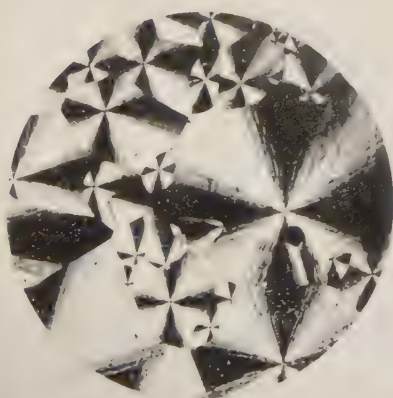
Ph. 2



Ph. 3



Ph. 4



Ph. 5



Ph. 6



différents dont on aura une idée en examinant les photographies 4, 5 et 6 de la planche XXII (a).

*Palmitate de sitostéryle.* — Avec ce corps, les phénomènes colorés sont encore plus curieux et présentent des différences très nettes lorsqu'on s'adresse à des lames minces ou à des lames ultra-minces.

Dans le premier cas, plaques minces formées à l'air libre, on trouve des zones circulaires de teinte uniforme, différant d'une zone à l'autre, traversées par la croix noire.

Si l'on vient à mettre polariseur et analyseur parallèles,

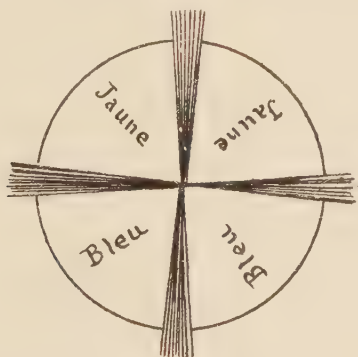


FIG. 14.

la croix noire est remplacée par la croix terre de Sienne, suivant les diamètres à  $45^{\circ}$  des secteurs N.O.-S.E. et N.E.-S.O.; mais, en plus, les zones circulaires bordées en jaune le sont maintenant en bleu.

Dans le deuxième cas, plaques ultra-minces, la croix noire est très fine, mais les secteurs N.O.-N.E. sont de la même couleur, jaunes, par exemple, tandis que les secteurs S.O.-S.E. sont tous deux bleus, phénomène différent de celui trouvé avec le sitostérol (voir fig. 14).

Si l'on vient à enlever l'analyseur, la croix noire disparaît,

---

(a) Photo 4 : Refroidissement très brusque; nombreux centres de cristallisation.

Photo 5 : Refroidissement plus lent que le précédent; — Photo 6 : Refroidissement très lent.

elle est remplacée par une croix bleue dont les directions du bras sont à  $45^\circ$  dans les secteurs N.O.-S.E. et N.E.-S.O. Ces phénomènes, très curieux, sont très difficiles à expliquer. Disons cependant que des phénomènes analogues ont été trouvés avec d'autres corps <sup>(290)</sup>. On s'est contenté de dire qu'ils étaient dus au pléochroïsme, c'est-à-dire à un phénomène d'inégale absorption de la lumière par un cristal, suivant la direction des faces qu'on lui présente; mais les explications données sont loin d'être démonstratives.

La question n'est d'ailleurs pas simple, car ce pléochroïsme ou polychroïsme dépend de l'état du corps. Or, celui-ci, à son tour, dépend de son état initial, de la température à laquelle il a été porté au-dessus de son point de fusion, de son mode de refroidissement, et si, au lieu de procéder par fusion, on opère par dissolution, on peut en dire tout autant. Les phénomènes observés se compliquent donc de polymorphisme, et, tant qu'on ne dira pas à quel état du corps on a affaire, on ne résoudra pas la question.

La lame cristalline mince ou ultra-mince modifie la lumière polarisée rectiligne qui tombe sur elle, après avoir traversé le polariseur, et cela en toutes directions autour du germe ou noyau cristallin. Pour M. Gaubert, elle donnerait la lumière circulaire, que l'on examinerait avec un analyseur, mais cela n'est pas suffisant pour expliquer les teintes observées par rotation de celui-ci. Cette question reste encore à préciser <sup>(a)</sup>.

DEMIÈME CAS. — Enroulement hélicoïdaux ou fibres cristallines ayant éprouvé une torsion lors de leur formation.

Voici en quoi consiste le phénomène qui a été observé et

---

(290) FEDOROFF, *Tschermak's mittheilungen*, 1894, **14**, 569. — SALOMON, *Zeits. f. Kryst.*, 1896, **30**, 605; — BRAUNS, *Neues Jahrb. f. Miner. und Geol. Beilage*, Bd. XIII; — GAUBERT, *Bull. Soc. Mines*, 1903, **28**, et 1909, **32**, 431.

(a) Les figures 1 et 2 de la planche XXII figurent la cristallisation en plaque mince du cholestérol et du sitostérol. Pour le premier de ces corps, les cassures sont toujours circulaires; pour le second, elles sont toujours rayonnées. Il en résulte un procédé physique pour distinguer ces deux corps, c'est ce que montre la figure 3, planche XXII, cristallisation du cholestérol avec traces de sitostérol.

étudié par Michel Lévy et Munier-Chalmas<sup>(291)</sup> sur une calcédoine.

Ils avaient remarqué que le long d'une de ces fibres examinée au microscope polarisant — polariseur et analyseur à l'extinction — des régions noires, séparées par des plages claires. Après étude, ils avaient conclu : qu'il n'y avait d'explication possible, puisque l'axe de la fibre était optiquement négative, qu'en admettant que le plan perpendiculaire à cette direction, plan qui contient les deux autres axes de l'ellipsoïde d'élasticité optique, correspondant aux indices  $n_g$  et  $n_m$  se déplaçait, à la fois en translation et en rotation.

Un tel mouvement est dit hélicoïdal. Les deux directions d'indices  $n_g$  et  $n_m$  décrivaient donc deux hélicoïdes. Ce qui revient à dire que, pendant la cristallisation, les cristaux de la fibre, tout en se formant dans la direction de l'allongement, tournaient autour d'elle, ce qui donne à la fibre une structure hélicoïdale, analogue à une torsion<sup>(a)</sup>.

Ces faits furent retrouvés par M. Wallerant<sup>(292)</sup> en 1907 sur la malomanide et firent, de sa part, l'objet d'une étude plus approfondie. Il indiqua comment on peut, au microscope polarisant, déterminer le sens de l'enroulement et le pas de l'hélice.

Ces phénomènes se reproduisent avec d'autres corps, comme MM. Wallerant et Gaubert<sup>(293)</sup> l'ont montré. Mais tandis que ces auteurs ne les réalisaient qu'entre porte-objet et couvre-objet, nous les avons obtenus directement

---

(291) M. LÉVY et MUNIER-CHALMAS, *Bull. Soc. min.*, 1892, **15**, 164.

(a) Le calcédoine est une silice, et le phénomène est à rapprocher de ceux de DRAPER et SLACK, qui, vers 1863, obtenaient de belles cristallisations en spirales par introduction de 3 à 4 % de silice colloïdale dans une solution contenant des sels métalliques : sulfate de cuivre, sulfate de magnésie, etc. Voir *Intellectual observer*, vol. VI, 1863, p. 437, et *On the employment of colloïd silice in the préparation of crystals for the polariscope Monthly Microscopical*, vol. V, p. 50.

(292) *Bull. Soc. Miner.*, t. XXX, p. 44, 1907.

(293) WALLERANT et JAUBERT, *Bull. Soc. Mines*, 1917, **40**.

avec le palmitate de sitostéryle sur le fond d'un cristalliseur (pl. XXIII, phot. 4).

Ces faits ont provoqué de notre part de nouvelles recherches et de nombreuses expériences, que nous avons faites en particulier avec le palmitate de sitostéryle et le sitostérol (voir, pour ce dernier corps, pl. XXIII, phot. 2). Il semble résulter que les corps susceptibles de produire ces phénomènes sont polymorphes.

Ainsi, lorsque le corps est dimorphe, il peut donner ses deux modifications ou ses deux états dans la préparation. En suivant le refroidissement — procédé par fusion — on observe que l'un est trouble et l'autre clair le long d'une fibre qui s'enroule.

D'ailleurs, l'enroulement ne se produit pas toujours autour d'une droite située dans un plan  $n_p n_m$  ou  $n_g n_m$ , mais oblique par rapport à  $n_g$  ou  $n_p$ . Ce qui donne des plages uniformes, comme le montre la photographie 3, planche XXIII.

On a cherché la cause de cet enroulement, et en particulier M. Wallerant essayait de le provoquer par addition d'un corps actif doué de pouvoir rotatoire. Si le sens de l'enroulement s'était toujours trouvé en relation avec le sens du pouvoir rotatoire, on aurait eu là une méthode intéressante pour déterminer ce dernier. Malheureusement, il n'en est pas toujours ainsi, et l'acide tartrique droit, par exemple, donne, avec certains corps, des enroulements gauches. Il y a même des corps, la santonine, qui, avec l'acide droit, donnent aussi bien des enroulements à droite qu'à gauche; et la résorcine, qui enroule à gauche avec un acide droit et à droite avec un acide gauche.

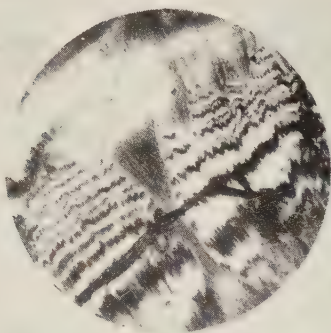
Ces résultats sont assez troublants, et l'on peut se demander si leur origine est d'ordre cristallin ou moléculaire. Il semble, pour nous, que le cas du soufre, trouvé par M. Gaubert (294), vient à l'appui de notre point de vue. Le soufre

---

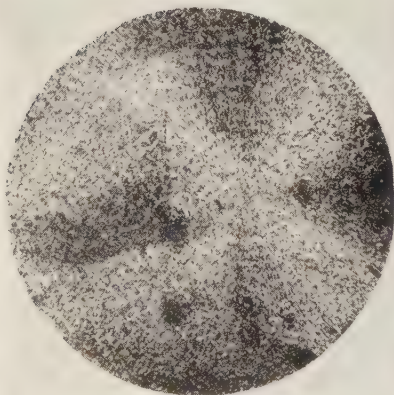
(294) GAUBERT, *C. R. Sc.*, t. 162, p. 554, 1916.

PLANCHE XXIII

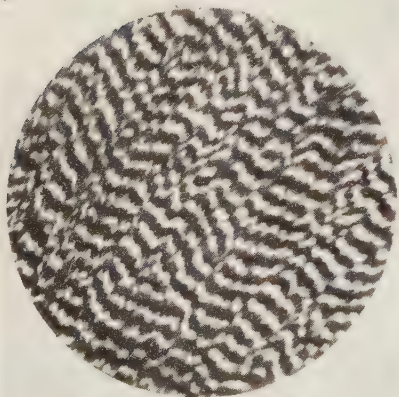
Ph. 1



Ph. 2



Ph. 3





posséderait un état, lorsqu'il a été porté à  $160^{\circ}$ , donnant par refroidissement des fibres radiées à enroulement hélicoïdal. Nous estimons qu'il serait imprudent d'en conclure qu'en cet état, qui n'a pas été bien défini, le soufre possède le pouvoir rotatoire, mais nous pensons qu'il est possible de supposer qu'en cet état il ne présente pas une forme unique, mais qu'il est un mélange de deux formes voisines, stables ou instables, à la température de cristallisation. Ces formes peuvent ne pas appartenir au même système cristallin, leur vitesse de cristallisation peut être différente en grandeur et en direction. A celles-ci correspondent : sur le porte-objet, si l'on opère à l'air libre, ou entre le porte-objet et le couvre-objet, si l'on réalise des lames ultra-minces, des actions capillaires d'orientation et de frottement, qui entraînent une torsion de la fibre qui se développe. Un corps rigoureusement pur ou ne présentant qu'un seul état au moment de la cristallisation ne devrait pas donner d'enroulement hélicoïdal.

Les sitostérols que nous avons examinés donnent des enroulements très resserrés (pl. XXIII phot. 2); il suffit d'y ajouter les traces d'acide palmitique ou de cholestérine pour en obtenir de magnifiques (pl. XXIV, phot. 2). D'autre part, dans cette planche (phot. 1), nous avons une cristallisation du sitostérol sous deux états : l'un déjà étudié, l'autre isotrope ou pseudo-isotrope.

Le rôle des porte et couvre-objets n'est pas non plus bien connu; une lame de mica fraîchement clivée facilite, en général, les enroulements, ce qui veut dire qu'elle a une action d'orientation manifeste, et provoque, si l'on fait tourner la préparation entre les nicols, de curieux phénomènes de rotation des croix colorées (pl. XXV).

La question de l'enroulement des fibres cristallines lors de leur formation est, comme on le voit, un problème complexe qui met bien en évidence la présence de formes et d'états différents dans le sitostérol; mais nous le croyons

susceptible d'être élucidé par des expériences systématiques que nous poursuivons.

Une connaissance plus complète de ces questions permettra vraisemblablement de caractériser la pureté des corps étudiés, et cela d'une façon d'autant plus intéressante qu'elle demande fort peu de matière.

---

PLANCHE XXIV



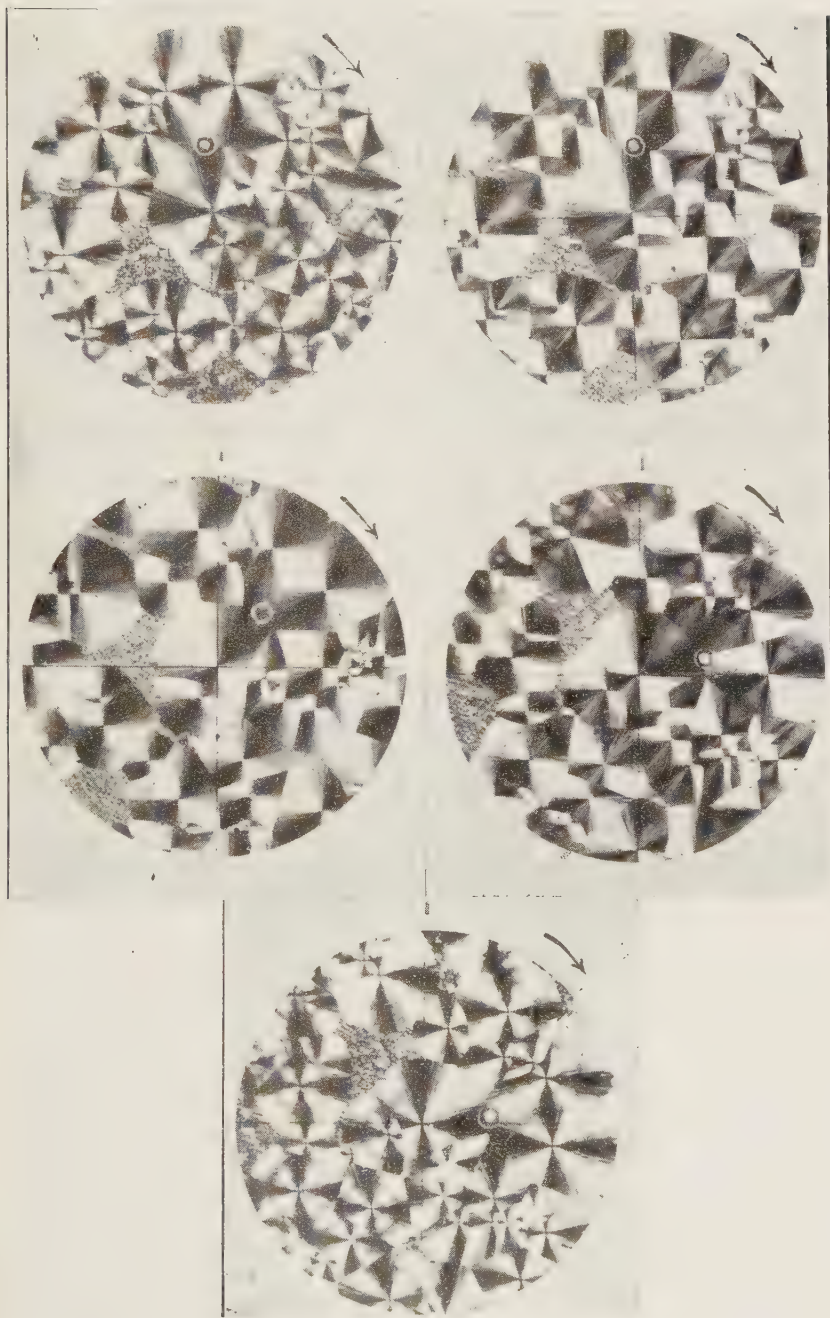
Ph. 1



Ph. 2



PLANCH. XXV  
 FERMETURE DES CROIX ~~SANS~~ L'INFLUENCE  
 DU COUVRE-OBJET EN MICA





## CONCLUSION

---

Nous avons cherché, dans ce travail, à apporter une contribution à l'étude de la valeur alimentaire du froment.

Les vitamines qui lui sont propres n'avaient été considérées qu'incidemment au cours de recherches d'un ordre plus général.

Nous nous sommes efforcé de préciser la teneur des farines en deux d'entre elles : les vitamines A et D. Par là, nous avons été entraîné à examiner l'insaponifiable de l'huile de la céréale objet de notre étude.

Les pigments colorés ont d'abord retenu notre attention. Après avoir montré la variété de ces corps, en un temps où le seul *carotène* était signalé, nous avons déterminé l'activité A qui peut lui être imputée. En même temps, nous avons distingué la chlorophylle parmi les éléments rencontrés au cours de cette recherche.

Le stock stérolique a ensuite été étudié.

Nous avons isolé le palmitate de sitostéryle, confirmé la présence de phytostéroline identifiée par Nakamura et Schiba.

Enfin, après avoir examiné l'action des farines irradiées par les rayons ultra-violets sur le rachitisme expérimental, nous avons pu montrer que cette activité devait appartenir à l'ergostérol.

Notre attention a été attirée récemment sur une note de Morton et Edisburg<sup>(295)</sup> qui avait indiqué que le spectre de l'insaponifiable du germe présentait l'absorption spécifique

---

(295) R. H. MORTON et J. B. EDISBURG, *Nature* (anglaise), 1933, **131**, 648.

de l'ergostérol. Nous ignorions ce travail au moment où notre première note a été déposée à la Société chimique de France <sup>(296)</sup>. Mais nous avons pu doser ce corps dans les farines basses, farines de tête, farines panifiables et germe d'une même mouture, justifiant ainsi, par les quantités trouvées, les propriétés que l'expérimentation physiologique nous avait révélées.

La difficulté de séparation de différents stérols isomères que l'on rencontre dans l'huile étudiée nous a amené à faire l'étude de leurs cristallisations dans l'espoir d'apporter une contribution à leur identification.

Nous avons remarqué ainsi que les cassures qui se produisent le long des plans de plus grandes densités réticulaires ne sont pas les mêmes dans le cholestérol, où elles sont circulaires, que dans le sitostérol, où elles sont rayonnées. Il est possible que si cette propriété se confirme dans l'examen d'un plus grand nombre d'échantillons, il y ait là un moyen de distinguer rapidement ces deux grands groupes de stérols.

Enfin l'étude des enroulements hélicoïdaux des fibres cristallines de ces cristaux pourra vraisemblablement apporter quelque connaissance à leur état de pureté.

---

(296) A. DANGOUMAU, *Bull. Soc. chim.*, 1935, **2** (3<sup>e</sup> série), 683.

---

## TABLE DES AUTEURS CITÉS

*Les numéros renvoient aux références indiquées dans le texte.*

- Achard (Ch.), 34, 31.  
Alquier (J.), 130, 192, 194, 211.  
Anderson (J.-A.), 103, 106, 230,  
240, 241, 243, 243, 246, 247, 250,  
274.  
André (G.), 44, 49.  
Angus, 171.  
Antoniani (C.), 248.  
Arnaud (A.), 89.  
Askew, 171.  
Bailey (C.-H.), 94, 98, 99, 104.  
Ball (C.-D.), 73, 83, 269.  
Balland, 238.  
Baude (P.), 120, 134.  
Behal, 279.  
Bell (M.), 62.  
Bennet, 201, 204.  
Benz (F.), 68.  
Berliner (F.-S.), 203, 208.  
Betzke, 202, 203.  
Bills, 216.  
Black (A.), 168, 178.  
Bondszinski, 242.  
Bonstedt (K.), 249.  
Bontoux (E.), 237, 260, 266, 270.  
Boulanger (E.), 42.  
Bourdillon, 171.  
Boutwell (P.-W.), 107, 117.  
Bowden (F.-P.), 103, 138.  
Braun, 288, 290.  
Bruce (H.-N.), 30, 171.  
Buckley (J.-B.), 73.  
Buell (H.-V.), 117.  
Bunge, 34.  
Burian, 232.  
Burr (G.-O.), 243.  
Cabannes (E.), 90.  
Callow (R.-K.), 30, 171.  
Canals (E.), 90.  
Mac Cann (G.-F.), 138, 176, 183,  
189, 190.  
Capper (N.-S.), 137.  
Catoire, 47.  
Chelle (L.), 264, 277, 278.  
Chick (H.), 137.  
Clément (R.), 21.  
Cohen (R.), 60.  
Mac Collum (E.-V.), 7, 14, 15, 149,  
163, 163, 167, 182, 196.  
Coward, 118, 143.  
Creighton (H.), 193, 200, 206.  
Cristou, 174.  
Cross (E.-G.), 117.  
Croze (A.-B.), 102.  
Dalsace (J.), 174.  
Dangoumau (A.), 3, 69, 76, 180,  
181, 276, 296.  
Darricau (P.), 193.  
Dartois (E.), 37, 48.  
Davis (M.), 149.  
Denigès (G.), 264, 277, 278.  
Dempwolf (O.), 33.  
Deppe, 172.  
Doree, 272.

- Drummond (J.-C.), 111, 115, 118,  
129, 145, 147.  
Dutcher (R.-A.), 195, 200, 206.  
Edisburg (J.-R.), 293.  
Ellis, 239.  
Emerique (Mlle), 112, 126, 153, 154,  
155, 156.  
Euler (Von), 108, 124, 131, 135,  
139, 140, 143.  
Fabre, 224.  
Fedoroff, 290.  
Ferrari (C.G.), 94, 99, 102.  
Fink (C.), 24.  
Finks (A.-J.), 17.  
Fischman, 171.  
Fleurent (E.), 1, 2, 4, 5, 33, 40,  
72.  
Frankforter, 233.  
Funk (C.), 160.  
Gardner, 272.  
Gaubert, 284, 290, 293, 294.  
Gauthier (A.), 39.  
Genevois (L.), 36.  
Gibbs (R.-E.), 285.  
Girard (A.); 1, 23, 43, 57, 71, 72.  
Gortner (R.-A.), 267.  
Grundmann (C.), 130.  
Guérin, 70.  
Guilbert, 113, 127.  
Gunderson (F.-L.), 177, 212.  
Hafner, 256.  
Halphen (G.), 77.  
Hammarsten, 35.  
Hammet (F.-S.), 199.  
Harding, 233.  
Harrow (B.), 24.  
Hart (E.-B.), 14.  
Hatakagama (T.), 123.  
Heiron (M.), 134.  
Hellstrom, 124.  
Helman (F.-D.), 169, 220.  
Herd (C.-W.), 91.  
Hess (A.-F.), 61, 161, 162, 166, 167,  
169, 188, 203, 208, 220, 221, 223,  
230, 230.  
Hindhede (M.), 22.  
Hirsch, 287.  
Holland (E.-B.), 73.  
Honeywell, 216.  
Hulchinsky (K.), 166.  
Hume, 128, 227.  
Hummicki, 242.  
Javillier, 112, 120, 125, 126, 153,  
154, 155, 156.  
Jenckins, 171.  
Jendrassik, 213, 215.  
Johns (C.-O.), 17.  
Jumelle, 239.  
Karelitz (S.), 201, 204.  
Karrer (G.), 68, 108, 141, 143, 144.  
Kawakami, 110, 122.  
Kenzie (Mac), 210.  
Kent-Jones (J.-W.), 91.  
Kempster, 114.  
Kemeniffi, 213, 215.  
Keuffel (C.-W.), 95.  
Kimmi, 110.  
Klein (A.), 24.  
Klinke, 35.  
Klobb, 235.  
Koch-Koch, 219.  
Kon-Daniel, 218.  
Korechewsky (V.), 189.  
Kramer (B.), 209, 210.  
Kreiss, 256.  
Kuhn (R.), 130.  
Labat (A.), 264, 277, 278.  
Lean (Mac), 128, 227.  
Lecocq (R.), 56, 151, 186, 187, 191,  
207.  
Leew (J.-G. de), 92.  
Lesne (E.), 21, 175.  
Lévy (Michel), 291.  
Lévy-Lajeunesse, 120, 154.  
Lévy-Solal, 174.  
Lewkowitsch, 266, 270.  
Liebermann, 244, 263.  
Lindet, 43, 57.  
Loofbourow (J.-R.), 170, 214, 217,  
226.  
Lounder (W.-H.), 20.  
Luisert, 172.  
Luttringhaus, 172.

- Marcusson (J.), 232 et 233.  
Markley (M.-C.), 104.  
Mendel (L.-B.), 11, 13, 32, 60, 62, 64, 148.  
Meyer (G.), 26, 41, 58.  
Miguët, 179.  
Monier-William (G.-W.), 86.  
Morel, 263.  
Morf (R.), 144, 144.  
Moore (E.), 109, 133.  
Moore (T.), 103, 138.  
Morton (R.-A.), 134, 293.  
Mouriquand, 183.  
Munier-Chalmas, 291.  
Muller, 286.  
Munsell (H.-E.), 152.  
Myers (C.-N.), 63.  
Nabenhauer (F.), 240, 243, 247.  
Nair (Mac), 216.  
Nakamura (N.), 282.  
Nelson (E.-M.), 32, 117, 202, 203.  
Netter (R.), 132, 142, 139.  
Norris (R.-J.), 136.  
Nottin (P.), 37, 48.  
Olcott, 138.  
Osborne (Vh.-B.), 8, 11, 13, 32, 64, 148.  
Palmer (L.-S.), 88, 97, 100, 114, 119.  
Park (H.), 182, 196.  
Parke (E.-N.), 163, 163, 167.  
Pappenheimer (A.-M.), 166, 167, 176, 184, 183, 190.  
Paul (E.), 80.  
Péhu, 198.  
Penau, 113, 127, 223, 254.  
Perkin (A.-G.), 103.  
Perrot (R.), 207.  
Philpot, 171.  
Pickard, 237.  
Pine (L.), 24.  
Pitz (W.), 15.  
Plimer, 20.  
Policard, 198.  
Posternak (F.), 43.  
Power (F.-B.), 238, 283.  
Powers (G.-F.), 167.  
Quincke, 289.  
Ragins, 219.  
Randoin (Mh. L.), 38, 59, 63, 66, 132, 146, 159, 164, 186, 197.  
Raymond (J.-L.), 20.  
Reed (J.-C.), 73.  
Reinke, 234.  
Rittenhausen, 231.  
Ritter (E.), 236, 273.  
Roderwald, 234.  
Roscoe (M.-H.), 157.  
Rosedale (R.-H.), 20.  
Rosenheim, 222, 228.  
Rothrock (H.-A.), 193, 200, 206.  
Ruppel (E.), 82.  
Rydhon (M.), 108.  
Salkosky, 262, 280.  
Salomon, 290.  
Shepard (J.-H.), 84.  
Schertz (F.-H.), 93.  
Schiba (A.), 282.  
Schopp (K.), 68, 141, 143, 144.  
Schriner (R.-L.), 243, 246.  
Schuette (H.-A.), 81.  
Sell (M.), 117.  
Shear (Mg.), 209, 210.  
Sherman (H.-G.), 9, 53, 132, 184.  
Shimizu (T.), 123.  
Shippely (P.-G.), 163, 163, 167, 182, 196.  
Sholl (A.-I.), 201, 201.  
Simmonds (N.), 7, 13, 163, 163, 167, 182, 196.  
Simon (S.), 173.  
Simonnet (H.), 38, 59, 63, 66, 113, 127, 146, 164, 197, 224.  
Smedley, 128, 227.  
Smeets (A.), 82.  
Smith, 227.  
Smolenski (K.), 268.  
Snyder, 27.  
Solvay (A.-H.), 238, 283.  
Spielman (M.-A.), 273.  
Steenbock (H.), 107, 116, 117, 168, 178, 202, 203, 218.  
Steffenburg, 124.  
Stellwag (A.), 78.

- Stolk (Van), 113, 127.  
Stoll (A.), 87, 96, 101.  
Sullivan (M.), 63.  
Takahashi (K.), 121, 122.  
Tanret, 173, 225.  
Terroine (E.-F.), 6, 10, 12, 18, 28,  
29, 30, 31.  
Thomas, 19.  
Thompson (A.), 134.  
Tolstoï (E.), 188.  
Trillat, 287.  
Tryller, 46.  
Unger (L.-J.), 162, 166, 167.  
Valla (Mlle S.), 29.  
Vigreux (H.), 231.  
Victor-Henri, 233.  
Visco (S.), 16.  
Visser't Hooft (F.), 92.  
Voetglin (C.), 63.  
Wadel (J.), 229.  
Wagner (R.), 23.  
Wallerant (M.), 292, 293.  
Wallenstein (M.), 79.  
Webster, 171, 222, 228.  
Weinstock (M.), 169, 188, 203, 208,  
220, 221.  
Whitby (C.-S.), 281.  
Wiedlick, 172.  
William (R.-R.), 52, 67.  
Wilstätter, 87, 96, 101.  
Windaus, 172, 223, 271.  
Winterstein (E.), 268.  
Winton (Al.), 83.  
Yates, 237.  
Zeitsch, 290.  
Zetsche, 261.  
Zucker (T.-F.), 176, 183, 190.

# TABLE DES MATIERES

|                                                                 | Pages |
|-----------------------------------------------------------------|-------|
| <b>Introduction</b> .....                                       | 4     |
| <i>Du taux d'extraction des farines</i> .....                   | 2     |
| <b>I. — VALEUR NUTRITIVE DES PROTÉINES DU FROMENT</b> .....     | 4     |
| <i>Le gluten facteur énergétique</i> .....                      | 4     |
| <i>Le gluten et le métabolisme azoté total</i> .....            | 5     |
| a) Satisfaction des besoins d'entretien .....                   | 6     |
| b) Satisfaction des besoins de croissance .....                 | 7     |
| <i>Du degré d'utilisation des protéines du froment</i> .....    | 8     |
| a) Utilisation dans l'entretien .....                           | 9     |
| b) Utilisation dans la croissance .....                         | 11    |
| <i>Arguments tirés de la structure des protéines</i> .....      | 12    |
| <b>II. — LES MATIÈRES MINÉRALES QU'APPORTE LA FARINE</b> .....  | 13    |
| a) Apport phosphoré (L'amidon et le phosphore) ....             | 18    |
| b) Apport calcique .....                                        | 21    |
| <b>III. — REMARQUES SUR LES VITAMINES DU FROMENT</b> .....      | 23    |
| <b>Constitution du grain de blé</b> .....                       | 27    |
| <i>Composition des envelopes et du germe</i> .....              | 29    |
| <i>Localisation des matières grasses</i> .....                  | 31    |
| <i>Teneur des farines en matières grasses</i> .....             | 32    |
| <i>Taux d'insaponifiable des graisses de farine</i> .....       | 34    |
| <b>Composition de l'insaponifiable</b> .....                    | 37    |
| <b>LES PIGMENTS COLORÉS</b> .....                               | 37    |
| <i>Mesures colorimétriques</i> .....                            | 37    |
| <i>Mesures spectrophotométriques (Carotène xanthophylle)</i> .. | 40    |
| <i>Etudes spectroscopiques (Chlorophylle)</i> .....             | 43    |
| <i>Etat actuel de la question</i> .....                         | 45    |
| <b>Carotène et vitamine A dans les farines de froment</b> ..... | 47    |
| <i>Propriétés physiologiques du carotène</i> .....              | 47    |
| <i>La vitamine A</i> .....                                      | 50    |
| <i>Etude de l'activité A dans les huiles de farine</i> .....    | 53    |
| a) Préparation de l'extrait .....                               | 53    |
| b) Choix et préparation du régime .....                         | 53    |

|                                                                                                                                                      | Pages |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| c) Contrôle de l'efficacité du régime .....                                                                                                          | 55    |
| d) Expériences sur l'extrait de farine de froment ....                                                                                               | 58    |
| 1 <sup>o</sup> Niveau carenciel .....                                                                                                                | 58    |
| 2 <sup>o</sup> Intervention curative .....                                                                                                           | 59    |
| 3 <sup>o</sup> Résultats de la cure .....                                                                                                            | 61    |
| <i>Conclusion de l'expérimentation sur le facteur A</i> .....                                                                                        | 63    |
| <b>Action des farines irradiées sur le rachitisme expérimental</b> .....                                                                             | 65    |
| LA VITAMINE D PURE .....                                                                                                                             | 67    |
| POUVOIR ANTIRACHITIQUE DES FARINES IRRADIÉES .....                                                                                                   | 68    |
| <i>L'essai biologique des farines de froment irradiées</i> .....                                                                                     | 69    |
| Choix du régime .....                                                                                                                                | 69    |
| A. — <i>Traitement préventif</i> .....                                                                                                               | 73    |
| a. Examens radiographiques .....                                                                                                                     | 75    |
| b) Variations pondérales .....                                                                                                                       | 77    |
| d) Composition minérale du tissu osseux chez le rat<br>normal rachitique et préservé du rachitisme expéri-<br>mental par les farines irradiées ..... | 80    |
| 1 <sup>o</sup> Teneur des os en matière minérale totale .....                                                                                        | 81    |
| 2 <sup>o</sup> Teneur des os en calcium et phosphore .....                                                                                           | 84    |
| B. — <i>Traitement curatif</i> .....                                                                                                                 | 85    |
| CONCLUSIONS .....                                                                                                                                    | 86    |
| <b>Recherche de l'agent responsable de l'action des farines irradiées<br/>sur le rachitisme</b> .....                                                | 89    |
| L'ERGOSTÉROL IRRADIÉ EST-IL LA SEULE PROVITAMINE ? .....                                                                                             | 89    |
| ACTION POSSIBLE DES PHYTOSTÉROLS, EN PARTICULIER DU SITOSTÉROL .....                                                                                 | 90    |
| LE STOCK STÉROLIQUE DES HUILES DE FROMENT .....                                                                                                      | 92    |
| A. — <i>Les stérols libérés</i> .....                                                                                                                | 92    |
| Identification de l'ergostérol .....                                                                                                                 | 95    |
| B. — <i>Les stérols combinés</i> .....                                                                                                               | 102   |
| Identification du palmitate de sitostéryle .....                                                                                                     | 103   |
| Identification de la sitostéroline .....                                                                                                             | 111   |
| <b>Etude de la cristallisation des stérols</b> .....                                                                                                 | 115   |
| A. — <i>Etude des cristaux</i> .....                                                                                                                 | 115   |
| B. — <i>Cristallisation en plaque mince et à l'air libre</i> .....                                                                                   | 121   |
| C. — <i>Cristallisation en plaques ultra-minces, entre porte-<br/>            objet et couvre-objet</i> .....                                        | 129   |
| <b>Conclusion</b> .....                                                                                                                              | 139   |
| <b>Tab'le des auteurs cités</b> .....                                                                                                                | 144   |

## DEUXIÈME THESE

---

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ :

### **Géologie de la Chalosse.**

VU : *Le Doyen,*  
J. CHAINE.

VU, BON A IMPRIMER :  
*Le Président,*  
F. DAGUIN.

VU ET PERMIS D'IMPRIMER :  
Bordeaux, le 28 mai 1933,  
*Le Recteur de l'Académie,*

Pour le Recteur :  
*Le Doyen délégué,*  
G. CIROT.





